



# ARCHITECTURES HYBRIDES AUTO-ASSEMBLEES A BASE DE SYSTEMES POLYCONJUGUES ET DE NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE PLASTIQUE

Julia de Girolamo

## ► To cite this version:

Julia de Girolamo. ARCHITECTURES HYBRIDES AUTO-ASSEMBLEES A BASE DE SYSTEMES POLYCONJUGUES ET DE NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE PLASTIQUE. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00322721

**HAL Id: tel-00322721**

**<https://theses.hal.science/tel-00322721>**

Submitted on 18 Sep 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

***THESE***

**Pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

**Discipline : Chimie**

**Présentée et soutenue publiquement par**

***Julia DE GIROLAMO***

**Le 16 Novembre 2007**

**ARCHITECTURES HYBRIDES AUTO-ASSEMBLEES A BASE  
DE SYSTEMES POLYCONJUGUES ET DE NANOCRISTAUX  
DE SEMI-CONDUCTEURS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE  
PLASTIQUE**

---

**Composition du jury :**

Présidente : Rachel AUZELY-VELTY

Rapporteurs : Dario BASSANI  
Guy LOUARN

Examinatrice : Valérie MARCHI-ARTZNER

Directeur : Adam PRON  
Encadrant : Peter REISS



# REMERCIEMENTS

Parce qu'à toute thèse est associé un cadre, je voudrais avant tout souligner l'excellence de celui qui a été le mien au cours de ces 3 ans, tant du point de vue matériel que humain. C'est la raison pour laquelle je voudrais en premier lieu remercier Jean-Pierre Travers et David Djurado pour m'avoir accueillie au sein du Service des Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPrAM) au Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride (LEMOH).

Pour avoir lu attentivement ce manuscrit, émis des critiques constructives, écouté ma soutenance et finalement m'avoir décerné le titre de docteur, je voudrais bien sûr remercier les membres de mon jury de thèse, à savoir la présidente Rachel Auzely-Velty et les deux rapporteurs Dario Bassani et Guy Louarn.

Je remercie profondément Adam Pron, qui avant de devenir mon directeur de thèse a d'abord été mon professeur et m'a donné goût aux polymères conjugués. Au cours de cette thèse j'ai découverts en lui un puits de science, un journaliste aguerri, un humoriste chevronné, une oreille attentive, un conseiller infaillible, un cœur d'or, bref un « satané Polack ».

Je remercie grandement Peter Reiss mon encadrant sur le terrain, je suis très fière d'avoir été une de ses « nanogirls ». A son contact j'ai découvert le monde coloré et chatoyant des nanocristaux de semi-conducteurs, mais également les « joies » du ski de fond. Sa disponibilité, son dynamisme, sa confiance et son soutien dans des épreuves telles qu'un exposé dans une conférence américaine ne sont qu'un échantillon de ses qualités.

D'un point de vue technique et scientifique je ne pourrais omettre de remercier grandement Claudia Querner pour m'avoir transmis une partie de son expérience en matière d'hybrides, Patrice Rannou pour les indispensables analyses GPC, Rémi de Bettignies, Séverine Bailly et Stéphane Guillerez pour la réalisation et les tests des cellules photovoltaïques, Serge Lefrant pour les mesures de spectroélectrochimie Raman, Malgozata Zagorska pour les études spectrolélectrochimie UV-vis-PIR et Michaël Delalande pour la diffraction des rayons X.

Leurs contributions sont multiples et variées mais tout aussi indispensables je remercie tous les membres du LEMOH. En particulier je tiens à remercier Mahjoub Fakir, Christian Lombard pour leur gentillesse au quotidien et leur grande disponibilité, merci aussi à Brigitte Pepin-Donnat, Jérôme Planes, Frédéric Chandezon, Renaud Demadrille, Benjamin Grevin, Mickaël Brun, Yann Kervella, Saïd Sadki, Martial Billon, Françoise Genoud et Jérôme Faure-Vincent.

Une mention spéciale à l'attention de Catherine Pascal pour sa gentillesse, sa patience et pour nos longues discussions sur le mystère et la beauté des déserts d'Afrique.

Plus personnellement, je remercie Myriam Protière alias « Mimi » pour les nombreux moments partagés que ce soit en « 436 » ou en dehors, pour sa gentillesse, sa bonne humeur, son écoute infinie et son soutien psychologique durant ces 3 grandes années (en particulier les derniers 5 mois). Merci à Sandrine Martins ma pétillante et exubérante « co-bureau » pendant 2 ans pour nos grandes discussions et réflexions sur la condition humaine et celle du thésard. Merci à Mustapha Chouiki, « Must » pour les intimes, pour « l'animation » qu'il a su créer au laboratoire et pour toutes les excursions partagées en dehors. *Spasiba* au grand russe sauvage, Dimitri Aldakov pour nos longues discussions scientifiques ou non, ses cours de prononciation de l'anglais et ses très belles chemises à rayures. *Gracie* à Emanuela Rossitto pour tous les moments partagés ensembles, et pour l'animation toute italienne qu'elle a su créer au labo. Merci également à notre thésard physicien préféré du SP2M Michaël Delalande, le « dynamick » et « fantastick » Mick. Merci à Virginie Monnier, ma seconde co-bureau, qui a eu la dure tâche de me supporter durant la rédaction de cette thèse. Merci à François Quemeneur, le thésard qui aura eu la thèse la plus compliquée que je connaisse (qui du coup nous a fait prendre conscience de notre propre confort). *Xièxie* à Liang Li pour sa bonne humeur quotidienne et sa grande ouverture d'esprit. Merci à Frédéric Oswald pour les joyeuses discussions inter-labos et sa bonne humeur quotidienne, le huitième sera le bon j'en suis sûre. Merci à Nicolas Nerambourg pour le souffle de dissidence qu'il a su insuffler dans l'aile B du 2<sup>ième</sup> étage. Merci à Pierre Marcoux auteur de la célèbre maxime « le fer-platine c'est bon mangez-en ! ». Enfin merci aussi aux « non permanents » thésards et post-doc du LEMOH, Lorette Sciffo, Solenn Berson, Nicolas Berton, Tonggang Jiu et Frédéric Linker.

Pour finir, je voudrais remercier Oscar Ruiz-Huidobro pour la fastidieuse relecture « non scientifique » de ce manuscrit. Je remercie également Janine Fayard pour son soutien indéfectible et sa présence à ma soutenance de thèse, et bien sûr je ne saurais oublier celui qui est un peu responsable de tous ça, Laurent Favennec : pour tous ce que tu as fais et que tu fais encore pour moi, mon Lo, merci.

*A Nicole et Christine...*



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>p 3</b>
---------------------------	------------

## **CHAPITRE I :**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I-1 Polymères conjugués.....</b>	<b>p 9</b>
I-1-1 Introduction.....	p 9
I-1-2 Les différentes familles de polymères conjugués .....	p 10
I-1-3 Synthèse des polymères conjugués .....	p 10
I-1-4 Structure électronique et propriétés optiques des polymères conjugués .....	p 13
I-1-5 Dopage des polymères conjugués.....	p 16
I-1-6 Applications des polymères conjugués.....	p 20
<b>I-2 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI.....</b>	<b>p 24</b>
I-2-1 Introduction.....	p 24
I-2-2 Structure des nanocristaux de CdSe .....	p 24
I-2-3 Propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteurs .....	p 25
I-2-4 Synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs .....	p 28
I-2-5 Fonctionnalisation des nanocristaux.....	p 30
I-2-5 Applications des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI .....	p 30
<b>I-3 Cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs.....</b>	<b>p 32</b>
I-3-1 Introduction.....	p 32
I-3-2 Principe de fonctionnement d'une hétérojonction en volume .....	p 33
I-3-3 Caractéristiques de la cellule photovoltaïque .....	p 35
I-3-4 Les cellules solaires à base de nanocristaux de CdSe et de polymères conjugués.....	p 36
I-3-5 Motivations de la thèse .....	p 40
<b>I-4 Bibliographie .....</b>	<b>p 42</b>



## **CHAPITRE II :**

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSANTS DES MATERIAUX HYBRIDES**

<b>II-1 Introduction .....</b>	<b>p 55</b>
<b>II-2 Synthèse et caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine) hexylthiophène) .....</b>	<b>p 55</b>
II-2-1 Stratégie de synthèse .....	p 55
II-2-2 Synthèse du 3-(6-bromohexyl)thiophène .....	p 57
II-2-3 Préparation des monomères .....	p 58
II-2-4 Préparation du polymère précurseur - poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène).....	p 58
II-2-5 Analyse des masses molaires du polymère précurseur .....	p 60
II-2-6 Etudes spectroscopiques du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexylthiophène).....	p 62
II-2-7 Préparation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diamino pyrimidine)hexylthiophène) par post-fonctionnalisation .....	p 65
II-2-8 Caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diamino pyrimidine)hexylthiophène) .....	p 67
II-2-9 Conclusion.....	p 74
<b>II-3 Préparation et caractérisation des nanocristaux de CdSe fonctionnalisés avec le 1-(6-mercaptohexyl)thymine .....</b>	<b>p 75</b>
II-3-1 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe .....	p 75
II-3-2 Synthèse du ligand.....	p 79
II-3-3 Fonctionnalisation des nanocristaux par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine .....	p 80
II-3-4 Caractérisation des nanocristaux fonctionnalisés .....	p 83
II-3-5 Conclusion.....	p 90
<b>II-4 Partie expérimentale.....</b>	<b>p 91</b>
II-4-1 Appareillage .....	p 91
II-4-2 Synthèse du polymère .....	p 91
II-4-3 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe .....	p 91
II-4-4 Synthèse du ligand.....	p 94
II-4-5 Echange du ligand .....	p 95
<b>II-5 Bibliographie.....</b>	<b>p 97</b>

## **CHAPITRE III :**

### **MISE EN ŒUVRE DES HYBRIDES, CARACTERISATION DES FILMS ET TESTS EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES**

---

<b>III-1 Introduction .....</b>	<b>p105</b>
<b>III-2 Caractérisation de l'interaction par liaison hydrogène entre le poly (3-hexylthiophene-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophene) et le 1-(6-mercaptohexyl)thymine .....</b>	<b>p106</b>
III-2-1 Détermination des constantes de dimérisation et d'association .....	p106
III-2-2 Effet des solvants sur la liaison hydrogène .....	p111
<b>III-3 Préparation des matériaux hybrides .....</b>	<b>p113</b>
III-3-1 Préparation des matériaux hybrides par un procédé « one-pot » .....	p113
III-3-2 Préparation des matériaux hybrides par la technique du dépôt couche par couche.....	p118
III-3-3 Paramètres expérimentaux influençant le dépôt couche par couche.....	p123
III-3-4 Etude de la morphologie des films .....	p127
III-3-5 Identification de la liaison hydrogène en tant que force de formation et de cohésion des films .....	p132
III-3-6 Mesures électrochimiques et spectroélectrochimiques .....	p133
<b>III-4 Test des matériaux hybrides en cellules photovoltaïques .....</b>	<b>p138</b>
III-4-1 Fabrication des cellules .....	p138
III-4-2 Tests sous illumination .....	p140
III-4-3 Hybrides composés du P3(HT-co-ODAPHT) et des nanocristaux de CdSe recouverts par la pyridine .....	p143
<b>III-5 Conclusion .....</b>	<b>p147</b>
<b>III-6 Partie expérimentale .....</b>	<b>p148</b>
III-6-1 Préparation de l'hybride par la procédure « one-pot » .....	p148
III-6-2 Préparation de l'hybride par la technique du dépôt couche par couche .....	p148
III-6-3 Préparation des cellules photovoltaïques .....	p149
<b>III-7 Bibliographie .....</b>	<b>p151</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>p155</b>

---



# LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
<b>AM1,5</b>	Air Mass 1,5
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>BuLi</b>	n-Butyllithium
<b>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub></b>	Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate
<b>BrHT</b>	3-(6-Bromohexyl)thiophène
<b>BV</b>	Bande de Valence
<b>CdSe-Thy</b>	Nanocristaux de CdSe recouverts par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine
<b>DAP</b>	Diaminopyrimidine
<b>DAT</b>	Diaminotriazine
<b>DEL</b>	Diode électroluminescente
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DP<sub>n</sub></b>	Degré de polymérisation moyen en nombre
<b>EQE</b>	External Quantum Efficiency (Rendement quantique externe)
<b>FET</b>	Field Effect Transistor (Transistor à effet de champ)
<b>FF</b>	Fill Factor (facteur de remplissage)
<b>GRIM</b>	Grignard metathesis (métathèse de Grignard)
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie)
<b>HT</b>	3-hexylthiophène
<b>I<sub>p</sub></b>	Indice de polydispersité
<b>I<sub>sc</sub></b>	Courant de court-circuit (Short Circuit)
<b>ITO</b>	Indium Tin Oxide (oxide d'indium étain)
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie)
<b>MDMO-PPV</b>	Poly(2-méthoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylène-vinylène)
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MEH-PPV</b>	Poly(2-méthoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1-4-phenylène-vinylène)

<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MET</b>	Microscopie Electronique en Transmission
<b>MHT</b>	1-(6-mercaptohexyl)thymine
<b>M<sub>n</sub></b>	Masse molaire moyenne en nombre
<b>M<sub>p</sub></b>	Masse molaire moyenne en poids
<b>Ni(dppp)Cl<sub>2</sub></b>	Chlorure de nickel(II) 1,3-(diphénylphosphino)propane
<b>PAT</b>	Poly(alkylthiophène)
<b>PCBM</b>	1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C <sub>61</sub>
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>PPV</b>	Poly( <i>p</i> -phénylène-vinylène)
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène)
<b>P3HT RR</b>	Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier
<b>RMS</b>	Root Mean Square
<b>RPE</b>	Résonnance Paramagnétique Electronique
<b>SEC</b>	Size Exclusion Chromatography (Chromatographie d'exclusion stérique)
<b>THF</b>	Tetrahydrofurane
<b>TOP</b>	Trioctylphospine
<b>TOPO</b>	Trioctylphospine Oxyde
<b>V<sub>oc</sub></b>	Potentiel à circuit ouvert (open circuit)

# INTRODUCTION

Ces dernières années, une recherche intensive a été menée dans le domaine des polymères conjugués et notamment en électronique plastique mettant à profit leurs propriétés particulières. Cette classe de matériaux offre un certain nombre d'avantages comparée à leurs équivalents inorganiques, parmi lesquels le contrôle précis de leurs propriétés grâce à une fonctionnalisation appropriée, une mise en œuvre aisée par voie liquide, la possibilité de réalisation de dispositifs sur substrats souples et la diminution des coûts de fabrication.

Bien qu'en principe il soit possible de fabriquer des dispositifs électroniques « tous polymère », il est souvent avantageux d'utiliser un matériau hybride organique-inorganique en particulier dans le cas des diodes électroluminescentes blanches<sup>1</sup> et des cellules photovoltaïques<sup>2</sup>. Dans le cas du photovoltaïque, bien que le marché soit encore nettement dominé par les cellules inorganiques à base de silicium cristallin dont les rendements atteignent en routine 12-18%, les cellules hybrides à base de fullerènes connaissent un fort essor du fait d'une amélioration constante de leurs performances. Ainsi un rendement de 5% a récemment été atteint avec des cellules à base de poly(3-hexylthiophène) et de dérivés des fullerènes<sup>3</sup>.

Une alternative récente à ces cellules consiste à employer des nanocristaux de semi-conducteur II-VI type CdSe en combinaison avec le polymère conjugué.

Ces nanocristaux présentent des propriétés électroniques et optiques modulables et dépendantes de leur taille. Les techniques de synthèse actuelles permettent l'obtention de nombreuses formes de nanocristaux, de la sphère à des structures branchées<sup>4</sup>. En présence de polymères conjugués ils agissent comme composant accepteur d'électrons et améliorent ainsi les performances des cellules. Les meilleurs rendements obtenus à ce jour avec ces cellules sont de l'ordre de 2-3%<sup>5,6</sup>.

Un des paramètres clés influant sur les performances de ces cellules hybrides est le contrôle de la morphologie des mélanges polymères conjugués – nanocristaux. En effet de par leur nature respective ces deux composants ont une tendance à la séparation de phase. Or dans ces matériaux une morphologie interpénétrée et percolante à l'échelle du nanomètre est nécessaire pour assurer des processus de création et de transport des charges efficaces jusqu'aux électrodes.

Des efforts ont été réalisés en vue de contrôler la morphologie de ces hybrides en particulier en travaillant sur les paramètres expérimentaux de dépôt<sup>7</sup>, mais d'autres approches sont également explorées afin d'augmenter la compatibilité de ces deux composants, basées sur la création d'une interaction chimique favorable entre le polymère et les nanocristaux<sup>8</sup>.

Le développement de matériaux hybrides pour des applications photovoltaïques est un des axes de recherche du Laboratoire d' Electronique Moléculaire Organique et Hybride, cette thématique est naturellement issue du savoir-faire de ce laboratoire en matière de synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs et de polymères conjugués. Ainsi des études sont actuellement menées sur l'amélioration des mélanges polymère conjugués-nanocristaux par introduction à la surface des nanocristaux, de ligands ayant une meilleure affinité vis-à-vis des polymères employés<sup>9</sup> ou par le greffage chimique de nanocristaux de CdSe sur des oligomères et polymères conjugués<sup>10</sup>.

Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé des interactions de type liaisons hydrogène afin de structurer les matériaux hybrides composés de nanocristaux sphériques de CdSe et de poly(3-hexylthiophène). Pour ce faire la stratégie choisie consiste à fonctionnaliser ces deux composants par des groupements de reconnaissance moléculaire complémentaires. Le matériau hybride devrait résulter de l'auto-assemblage des nanocristaux et du polymère induit par la reconnaissance moléculaire des groupements introduits. A notre connaissance, cette stratégie, bien que précédemment utilisée pour la formation d'assemblage supramoléculaires de nanoparticules métalliques et de polymères conventionnels<sup>11</sup>, a été utilisée pour la première fois pour la préparation de matériaux à base de nanocristaux de semi-conducteurs et de polymère conjugués.

Le plan de cette thèse est donc le suivant :

Le **Chapitre I** est consacré aux généralités concernant les polymères conjugués et les nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, ainsi que leur utilisation combinée pour le photovoltaïque hybride.

Le **Chapitre II** présente la synthèse et la préparation des deux constituants du matériau hybride, c'est-à-dire d'un dérivé du poly(3-hexylthiophène) porteur de groupements diaminopyrimidine et de nanocristaux de CdSe porteur de groupements thymine. Concernant la synthèse du polymère, un copolymère précurseur a été synthétisé porteur de sites de fonctionnalisation. Le groupement diaminopyrimidine est ensuite introduit en une étape de post-fonctionnalisation. Pour ce qui est des nanocristaux, leur synthèse est présentée ainsi que la synthèse du ligand porteur du groupement thymine, ce dernier est introduit à la surface des nanocristaux par une réaction d'échange de ligands. Ces deux composants sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques et électro-chimiques.

Le **Chapitre III** détaille les possibilités de mise en œuvre des matériaux hybrides par deux voies différentes. La première est une procédure « one-pot » conduisant à l'obtention de matériaux hybrides homogènes mais difficiles à manipuler dans le cadre d'une application photovoltaïque. La seconde, plus intéressante, consiste à déposer les matériaux par la technique du dépôt couche par couche. Les paramètres expérimentaux du dépôt sont étudiés ainsi que la morphologie des hybrides préparés. Ces films sont également caractérisés par des techniques électrochimiques et spectroélectrochimiques avant d'être finalement testés en cellule photovoltaïque.

1. Xuan, Y.; Pan, D. C.; Zhao, N.; Ji, X. L.; Ma, D. G., White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots. *Nanotechnology* **2006**, 17, (19), 4966-4969.
2. Greenham, N. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, (24), 17628-17637.
3. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L., High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, (8), 3.
4. Kumar, S.; Nann, T., Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small* **2006**, 2, (3), 316-329.
5. Gur, I.; Fromer, N. A.; Chen, C. P.; Kanaras, A. G.; Alivisatos, A. P., Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.* **2007**, 7, (2), 409-414.
6. Sun, B. Q.; Greenham, N. C., Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, (30), 3557-3560.
7. Yang, X.; Loos, J., Toward high-performance polymer solar cells: The importance of morphology control. *Macromolecules* **2007**, 40, (5), 1353-1362.
8. Zhang, Q.; Russell, T. P.; Emrick, T., Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods Functionalized with Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Chem. Mater.* **2007**, 19, (15), 3712-3716.
9. Aldakov, D.; Chandezon, F.; De Bettignies, R.; Firon, M.; Reiss, P.; Pron, A., Hybrid organic-inorganic nanomaterials: ligand effects. *Eur. Phys. J-Appl. Phys.* **2006**, 36, (3), 261-265.
10. Querner, C.; Reiss, P.; Zagorska, M.; Renault, O.; Payerne, R.; Genoud, F.; Rannou, P.; Pron, A., Grafting of oligoaniline on CdSe nanocrystals: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the resulting organic/inorganic hybrid. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, (5), 554-563.
11. Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M., Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature* **2000**, 404, (6779), 746-748.





# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>I-1 Polymères conjugués.....</b>	<b>p9</b>
I-1-1 Introduction.....	p9
I-1-2 Les différentes familles de polymères conjugués .....	p10
I-1-3 Synthèse des polymères conjugués .....	p10
I-1-4 Structure électronique et propriétés optiques des polymères conjugués .....	p13
I-1-5 Dopage des polymères conjugués.....	p16
I-1-6 Applications des polymères conjugués.....	p20
<b>I-2 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI.....</b>	<b>p24</b>
I-2-1 Introduction.....	p24
I-2-2 Structure des nanocristaux de CdSe .....	p24
I-2-3 Propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteurs .....	p25
I-2-4 Synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs .....	p28
I-2-5 Fonctionnalisation des nanocristaux.....	p30
I-2-5 Applications des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI .....	p30
<b>I-3 Cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs.....</b>	<b>p32</b>
I-3-1 Introduction.....	p32
I-3-2 Principe de fonctionnement d'une hétérojonction en volume .....	p33
I-3-3 Caractéristiques de la cellule photovoltaïque .....	p35
I-3-4 Les cellules solaires à base de nanocristaux de CdSe et de polymères conjugués.....	p36
I-3-5 Motivations de la thèse .....	p40
<b>I-4 Bibliographie .....</b>	<b>p 42</b>



## I-1 Polymères conjugués

### I-1-1 Introduction

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme des isolants électriques. Ainsi le poly(propylène) est le constituant majeur des gaines isolantes des câbles électriques. Mais une catégorie particulière de polymères, connus sous le nom de polymères conjugués, présente des comportements électriques très différents. Ainsi grâce à une réaction appelée dopage, leur conductivité électrique peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur et se rapprocher de celle des métaux usuels tels que le fer ou le cuivre. De plus, dans certains cas et à l'état dopé, les polymères conjugués se comportent comme de vrais métaux, c'est-à-dire que leur conductivité augmente quand la température diminue ( $d\sigma/dT < 0$ )<sup>1</sup>. Ces propriétés sont à l'origine de leur nom de « métaux plastiques » ou « métaux synthétiques »<sup>2</sup>.

La recherche sur les polymères conjugués n'a connu de véritable essor que depuis les travaux de MacDiarmid, Heeger et Shirakawa qui en 1977, montrent que le poly(acétylène), de conductivité électrique intrinsèque à l'état neutre inférieure à  $10^{-5}$  S/cm, voit sa conductivité augmenter de plus de huit ordres de grandeur suite à son exposition à des agents oxydants ou réducteurs. Cette découverte a initié une recherche importante sur les polymères conjugués dans leur état dopé (conducteur) et a valu à leurs instigateurs le prix Nobel de Chimie en 2000<sup>3</sup>.

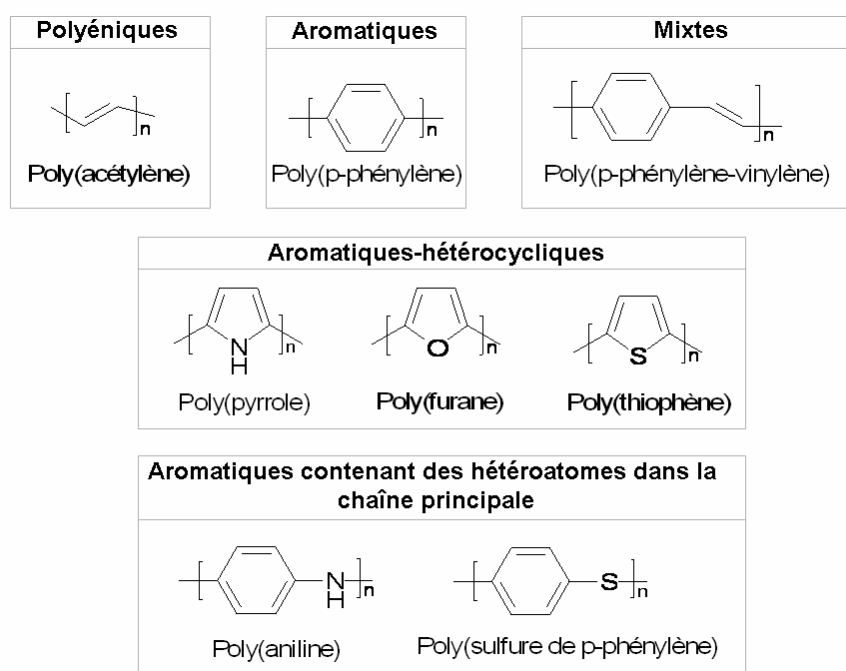
Autre découverte remarquable, en 1990 Friend et ses collaborateurs mettent au point la première diode électroluminescente à base de poly(*p*-phénylène vinylène) (PPV) à l'état neutre (semi-conducteur)<sup>4</sup>. Depuis ces travaux, les polymères conjugués utilisés comme composants semi-conducteurs dans des dispositifs d'électronique organique, font l'objet d'une recherche intensive. Le grand intérêt de ces matériaux est qu'ils combinent des propriétés propres aux matériaux plastiques telles que facilité de mise en œuvre, légèreté, plasticité, bas coûts, à des propriétés électriques inhérentes à leur structure conjuguée.

Un « polymère conjugué » ou « polymère  $\pi$ -conjugué » est une macromolécule dont la chaîne principale est constituée d'atomes de carbone ou d'hétéroatomes portant chacun une orbitale atomique de type p. Le recouvrement de ces orbitales p donne lieu à la formation d'orbitales moléculaires  $\pi$  plus ou moins délocalisées en fonction de la structure de la chaîne. A l'état neutre, ces polymères sont des semi-conducteurs, pour qu'ils deviennent conducteurs, ils doivent être dopés. Le dopage consiste à introduire (dopage n) ou extraire (dopage p) des électrons de la chaîne principale. En conséquent, les chaînes de polymère sont transformées soit en polyanions (dopage n) soit en polycations (dopage p). Dans le même temps, des contre-ions (les dopants) sont introduits afin d'assurer l'électroneutralité. On distingue deux types de dopage : le dopage redox qui peut être réalisé pour la plupart des polymères conjugués, et le dopage acide-base (cas de la polyaniline). Le dopage des polymères conjugués est un processus réversible.

### I-1-2 Les différentes familles de polymères conjugués

Les polymères conjugués peuvent être classés en différentes familles (Figure 1-1), ainsi on distingue les polyéniques (ex : poly(acétylène)), les polymères aromatiques (ex : poly(*p*-phénylène)), les polymères aromatiques hétérocycliques (ex : poly(thiophènes)), les polymères aromatiques contenant des hétéro-atomes (ex : poly(aniline)) et des polymères mixtes composés des systèmes mentionnés ci-dessus (ex : poly(*p*-phénylène-vinylène)).

Une des conséquences importante de leur structure conjuguée est que la majorité de ces polymères sont rigides et donc souvent insolubles et infusibles. Cet aspect a pu être surmonté grâce à des modifications chimiques de ces matériaux et notamment par l'introduction de groupements solubilisant latéralement à la chaîne principale.



**Figure 1-1** : Principales familles de polymères conjugués.

### I-1-3 Synthèse des polymères conjugués

La synthèse des polymères conjugués est un point clé de la maîtrise de leurs propriétés finales. En effet, lors de la polymérisation, des défauts de structure peuvent apparaître tels que des défauts d'enchaînement, des branchements, ou encore des réticulations, ce qui diverge de la structure idéale régulière et linéaire. De plus le polymère est un objet statistique caractérisé par sa masse molaire et son indice de polydispersité. Nous verrons par la suite comment les caractéristiques moléculaires, macromoléculaires et structurales peuvent influencer les propriétés physiques du polymère.

De nombreuses voies de synthèse ont été mises au point afin de produire une grande diversité de polymères conjugués. Dans tous les cas, il s'agit de créer une liaison carbone-carbone simple ou multiple. Parmi ces différentes méthodes, on distingue :

- Les méthodes directes : polymérisation du monomère par couplage oxydant (voie électrochimique ou chimique), par réaction de couplage (organométallique) catalysée ou non par un métal de transition.
- Les méthodes indirectes pour lesquelles le polymère final est obtenu par transformation d'un polymère précurseur, généralement plus facile à mettre en œuvre par rapport au polymère final (cas du PPV).

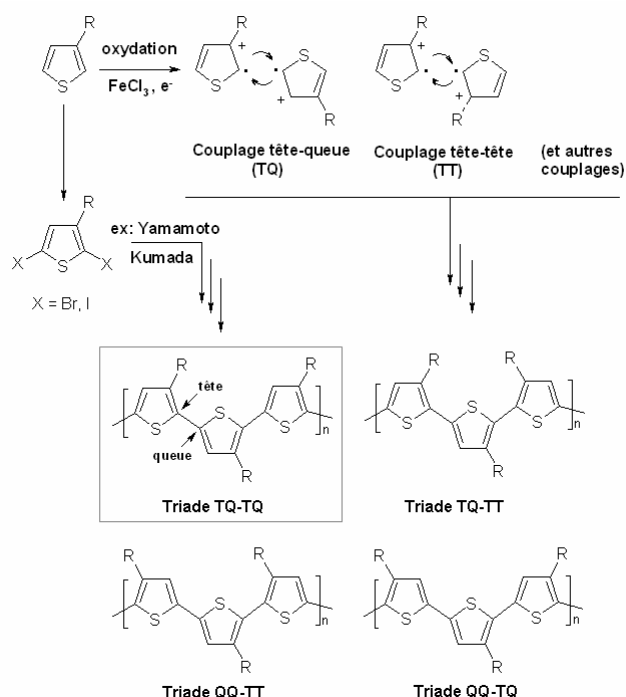
Dans le cadre de cette thèse, nous avons uniquement travaillé avec des dérivés du poly(thiophène), plus précisément des poly(alkylthiophènes) (PATs) qui comportent un substituant alkyle en position  $\beta$  sur le monomère thiophène. Nous allons donc nous restreindre, du point de vue des procédés de synthèse, à l'étude de cette famille de polymère.

#### *Cas des poly(alkylthiophènes)*

Une des premières synthèses du poly(thiophène) a été réalisée en 1980 par le groupe de Yamamoto<sup>5</sup> et par celui de Lin et Dudek<sup>6</sup>. Les polymères sont obtenus dans les deux cas par polycondensation du 2,5-dibromothiophène catalysé par un métal. Les poly(thiophènes) résultants sont en grande partie insolubles et infusibles. De nombreuses recherches ont été menées afin d'améliorer le procédé de synthèse de ce polymère ainsi que ces propriétés physiques, mais ce n'est qu'en 1985 qu'Elsenbaumer et ses collaborateurs polymérisent par voie chimique le premier PAT soluble<sup>7,8</sup> grâce à l'introduction d'un groupement alkyle de longueur supérieure au propyle en position  $\beta$  sur le monomère thiophène.

Les méthodes de préparation des PATs initialement développées telles que la polymérisation par voie électrochimique<sup>9,10</sup>, la polymérisation oxydante avec  $\text{FeCl}_3$ <sup>11,12</sup> ou encore la polymérisation par couplage croisé (« cross-coupling ») catalysée par des métaux ne sont pas régiospécifiques (Figure 1-2). En d'autres termes, ces synthèses conduisent à la formation de PATs régioirréguliers, c'est-à-dire des polymères dans lesquels l'enchaînement du motif 2,5-alkylthiophène est aléatoire.

En effet, le monomère 3-alkylthiophène est par nature asymétrique, il y a donc 3 orientations relatives possibles lors du couplage de deux noyaux thiophènes en position 2 et 5. La première de ces orientations est un couplage « tête-queue » (TQ) correspondant à la formation d'une liaison entre la position 2 du premier monomère et 5' du second. La seconde est le couplage « tête-tête » (TT) correspondant à la formation d'une liaison entre la position 2 et 2'. Enfin la troisième est le couplage « queue-queue » (QQ) correspondant à la formation d'une liaison entre la position 5 et 5' (Figure 1-2). Un polyalkylthiophène régioirrégulier comportera donc dans ses chaînes quatre triades différentes : TQ-TQ ; QQ-TT ; TQ-TT et TQ-QQ.

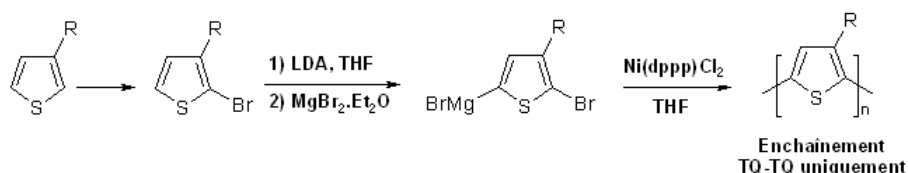


**Figure 1-2** : Synthèse de PATs non régiospécifiques.<sup>13</sup>

On notera que l'enchaînement le plus favorable est celui qui conduit à un maximum de triades TQ-TQ car c'est dans ces conditions que le recouvrement des orbitales  $\pi$  est maximal (*vide infra*). Par la suite et par abus de langage, nous utiliserons le terme régiorégulier pour désigner les PATs en configuration (TQ).

La première synthèse de poly(alkylthiophènes) régioréguliers<sup>14</sup> (TQ) est attribuée à McCullough et Lowe en 1992. Elle est basée sur la lithiation de 2-bromo-3-alkylthiophènes par la LDA (lithium diisopropylamide) à des températures cryogéniques suivie d'une transmétalement avec  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . La polymérisation est ensuite réalisée par un couplage de Kumada catalysé par le chlorure de nickel [1,3-bis(diphénylphosphino)propane] ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) (Figure 1-3).

Une autre voie de synthèse importante est la méthode introduite par Chen et Rieke<sup>15</sup> en 1993. Cette méthode utilise du zinc de Rieke pour oxyder sélectivement des 2,5-dibromo-3-alkylthiophènes à des températures cryogéniques conduisant à la formation d'un intermédiaire qui est ensuite polymérisé de manière régiosélective par une réaction de couplage croisé de Negishi.



**Figure 1-3** : Synthèse des PATs régiospécifiques selon la méthode de McCullough.<sup>14</sup>

D'autres méthodes reposant sur le couplage d'intermédiaires métallés et catalysés par des métaux ont été développées et notamment des méthodes utilisant le couplage de Stille<sup>16</sup>

(catalysé par Pd(0), dérivés iodostanilés du thiophène) ou le couplage de Suzuki<sup>17</sup> (catalysé par Pd(II), thiophènes présentant un iode et un ester boronique en position 2 et 5). Néanmoins ces méthodes nécessitent des températures cryogéniques et des temps de synthèse relativement longs (12 à 24 heures dans le cas de la méthode McCullough).

Une amélioration supplémentaire à ces méthodes a été apportée par le groupe de McCullough avec la méthode GRIM<sup>18</sup> (Grignard Metathesis) en 1999. Cette méthode repose sur la réaction d'un 2,5-dibromo-3-alkylthiophène avec un équivalent d'un composé magnésien pour donner un réactif de Grignard dont la polymérisation est ensuite amorcée par l'ajout d'une quantité catalytique de Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. Les principaux avantages de cette méthode sont qu'elle ne nécessite pas de travailler avec des températures cryogénique et que les temps de polymérisation sont réduits à 1-3 heures. Le polymère obtenu possède un taux d'enchaînement TQ-TQ supérieur à 99%. Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons cette méthode dont le mécanisme sera expliqué en détail dans le chapitre II.

De nombreux dérivés des PATs ont alors été synthétisés par différentes stratégies, le groupement substituant autorisant l'introduction d'une grande variété de fonctionnalités différentes. Ainsi ont été introduits, pour en citer quelques-uns, des substituants alkyles branchées<sup>19</sup>, des groupements phényles<sup>20</sup>, des groupements alkoxys<sup>21</sup>, des bases nucléiques<sup>22</sup> ou encore des éthers couronnes<sup>23</sup>. La position de ces groupements par rapport à la chaîne principale (plus ou moins proche), leurs taux dans la chaîne (dans le cas des copolymères) et leurs fonctionnalités permet d'accéder à une multitude de matériaux aux propriétés électroniques spécifiques qui dans certains cas pourront être modulées par des stimuli externes de nature chimique ou physique.

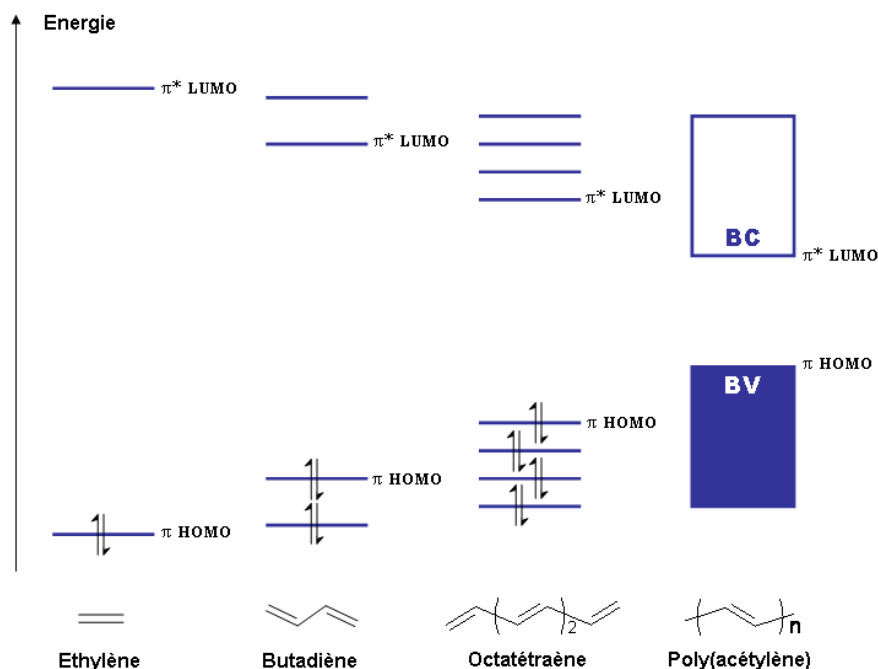
### **I-1-4 Structure électronique et propriétés optiques des polymères conjugués**

#### *Structure électronique*

Comme nous l'avons évoqué en introduction, les polymères conjugués doivent leurs propriétés particulières au recouvrement des orbitales atomiques p des atomes constituant la chaîne du polymère donnant lieu à des orbitales moléculaires liantes  $\pi$  et anti-liantes  $\pi^*$ . A titre d'exemple, l'évolution des niveaux d'énergie du passage de la molécule d'éthylène au poly(acétylène) est présentée Figure 1-4. La molécule d'éthylène possède deux orbitales moléculaires, liante et anti-liante, présentant une séparation énergétique significative. Si l'on augmente la longueur de conjugaison par l'ajout de motifs éthyléniques le nombre d'orbitales augmente tandis que la différence entre les niveaux HOMO (anglais : Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) diminue. Pour le cas idéal d'une chaîne infinie, les orbitales moléculaires possèdent des niveaux énergétiques tellement proches que l'on peut alors les décrire par des bandes d'énergies. Par analogie avec le domaine de la physique des semi-conducteurs inorganiques, la plus haute bande occupée devient la bande de valence (BV) tandis que la plus basse bande inoccupée devient la bande de conduction (BC), ces deux bandes sont séparées par une plage d'énergie interdite aux électrons : la bande interdite ou gap (Figure 1-4).



De ce fait, les polymères conjugués sont à l'état neutre des semi-conducteurs intrinsèques, leur gap étant généralement compris entre 2 et 3 eV.



**Figure 1-4** : Evolution des niveaux d'énergie, de la simple molécule d'éthylène possédant une seule double liaison (niveaux discrets) au poly(acétylène) possédant  $n$  doubles liaisons conjuguées (structure en bandes). D'après la référence 24.

Les propriétés électroniques des polymères conjugués sont directement corrélées au degré de recouvrement des orbitales p, ce qui va déterminer la microstructure des chaînes de polymère et dans une moindre mesure l'aptitude du polymère à former des agrégats supramoléculaires. Ainsi, dans le cas des PATs la présence de défauts structuraux tels que des enchaînements autres que TQ-TQ, va entraîner l'apparition de torsions dans la chaîne principale. Cette perte de planéarité due à un phénomène d'encombrement stérique des chaînes alkyles va provoquer une diminution de la longueur de conjugaison moyenne des chaînes et en conséquence augmenter le gap du polymère.

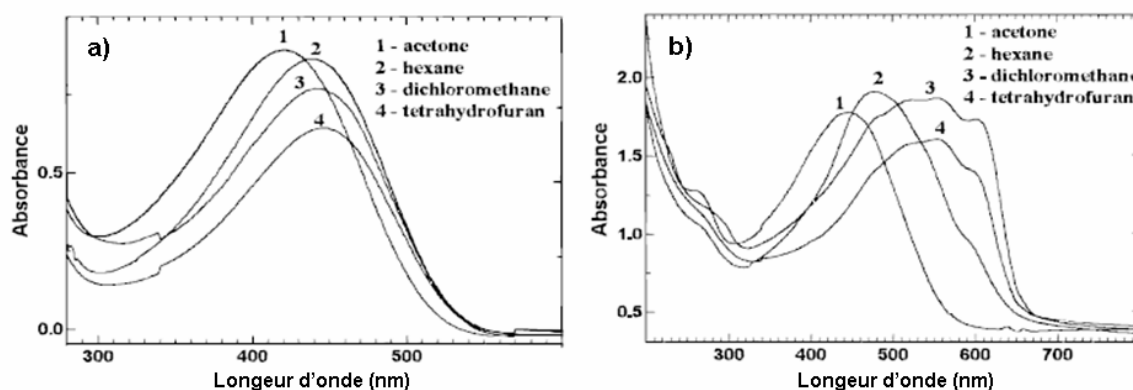
Le gap de ces matériaux peut également être modulé par l'introduction à proximité de la chaîne principale de groupements chimiques possédant des caractères électro-attracteur ou électro-donneur d'électrons permettant ainsi de modifier la densité électronique de la structure  $\pi$ -conjuguée. En général, les groupements électro-accepteurs diminuent le niveau LUMO tandis que les groupements électro-donneurs augmentent le niveau HOMO.

#### Propriété optiques.

Aux propriétés électroniques sont directement corrélées les propriétés optiques. En effet lors de l'augmentation du nombre de motifs conjugués dans la chaîne le gap entre le niveau HOMO et LUMO diminue ce qui amène à des transitions possibles dans la région spectrale de l'UV-visible.

Dans le cas des poly(thiophènes) la principale bande d'absorption est située dans le visible et correspond à la transition  $\pi-\pi^*$ . La position de cette transition  $\pi-\pi^*$  est donc en premier lieu corrélée avec les paramètres moléculaires des polymères. En effet, plus les chaînes vont être longues (masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  élevées) plus la longueur de conjugaison moyenne va être grande, ce qui se traduit par une diminution de la distance énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO de la macromolécule. La transition  $\pi-\pi^*$  aura donc lieu à plus basse énergie, c'est-à-dire à longueur d'onde plus grande. Ce déplacement bathochrome peut être mis en évidence lors du fractionnement des PATs qui consiste à trier en taille le polymère par des extractions à l'aide d'une séquence de solvants précise<sup>25</sup> (Figure 1-5).

A l'inverse des déplacements hypsochromes peuvent apparaître lorsqu'on passe de PATs régioréguliers à régioirréguliers (pour des masses molaires similaires). Dans le cas des PATs régioréguliers (couplage TQ-TQ > 98,5%), la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, pour des solutions dans le chloroforme, se situe aux environs de 450 nm (entre 450 et 456 nm), tandis que pour les PATs régioirréguliers elle se situe aux environs de 430 nm<sup>26</sup>. La dépendance de la position du  $\lambda_{\max}$  en fonction du degré de régiorégularité est plus facile à mettre en évidence à l'état solide<sup>27</sup>.



**Figure 1-5 :** Spectres d'absorption UV-vis des fractions d'un P3HT régiorégulier en solution dans le chloroforme (a) et sous forme de films (b). Les solvants utilisés pour l'extraction sont dans l'ordre : acétone (masses molaires moyenne extraites :  $M_{ncorr.} = 1630$  g/mol); hexane ( $M_{ncorr.} = 3111$  g/mol); dichlorométhane ( $M_{ncorr.} = 4889$  g/mol) et tétrahydrofurane ( $M_{ncorr.} = 8222$  g/mol); permettant d'extraire des plus courtes chaînes aux plus longues. Spectres tirés de la référence 25.

Les PATs présentent des spectres d'absorption différents à l'état solide et en solution. Le solvatochromisme<sup>28</sup> dont ils font l'objet est le résultat d'un changement conformationnel des chaînes. A l'état solide, les chaînes peuvent s'organiser de manière plus ou moins cristalline et leur planéarité est importante, à l'inverse la solubilisation va entraîner la perte partielle de la planéarité des chaînes induite par des interactions avec les molécules de solvant ce qui se traduit sur le spectre d'absorption UV-vis par un déplacement hypsochrome de la transition  $\pi-\pi^*$ . Outre le déplacement de la transition  $\pi-\pi^*$ , le passage à l'état solide permet de révéler la structure vibrationnelle de la transition  $\pi-\pi^*$  d'autant plus marquée que les longueurs de conjugaison moyenne sont élevées. Ainsi dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (par exemple  $M_{ncorr.} = 8222$  g/mol – Figure 1-5 b) trois pics sont

clairement discernables correspondant aux transitions 0-0, 0-1 et 0-2 de l'état fondamental aux états excités.

Autre source de modification des propriétés optique, si on chauffe les PATs, on observe des changements de couleur. Ce phénomène appelé « thermochromisme » intervient lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse du polymère et est dû également à des changements de conformation dans la macromolécule<sup>29</sup>.

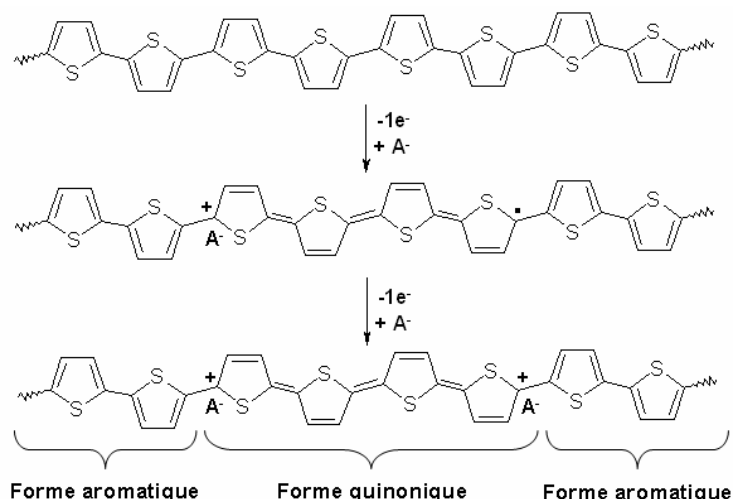
Enfin, d'autres paramètres peuvent modifier le spectre d'absorption UV-vis des PATs. Dans le cas des poly(alkoxythiophènes), en raison de la stabilisation de la conformation planaire induite par les fonctions éthers, un déplacement bathochrome est observé par rapport à leurs homologues PATs<sup>30</sup>.

### **I-1-5 Dopage des polymères conjugués**

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les polymères conjugués sont des semi-conducteurs à l'état neutre. Leur passage à l'état de conducteur ne peut se faire qu'après introduction de porteurs de charges libres (électrons ou trous) par une opération appelée « dopage ».

Dans le cas des polymères conjugués, l'injection d'un électron ou d'un trou entraîne la création d'un « défaut » chargé associé à une déformation locale de la chaîne (couplage électron-phonon). Ce défaut appelé polaron ou soliton par les physiciens (ion radical pour les chimistes) va pouvoir se propager, sous l'effet d'un champ électrique, le long de la chaîne (contribution intra-chaîne à la conduction) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne à la conduction). Dans la chaîne le défaut est créé par permutation entre liaison simple et double (ex : permutation aromatique-quinonique). Deux cas sont alors possibles :

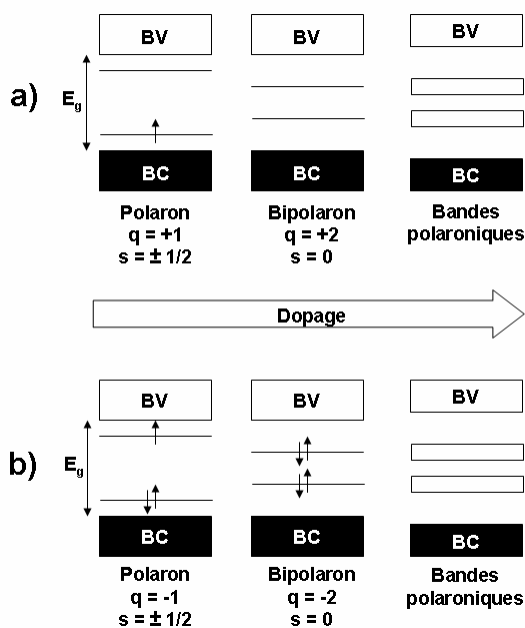
- La permutation conduit à une structure d'énergie différente, on est alors en présence d'un système non-dégénéré, les deux formes résonnantes n'étant pas équivalentes (aromatique et quinonique). C'est le cas de l'ensemble des polymères conjugués à l'exception du *trans*-poly(acétylène). La formation de ces domaines quinoniques est présentée dans le cas du poly(thiophène) dans la Figure 1-6
- La permutation conduit à une structure équivalente en énergie, on parle alors de systèmes dégénérés.



**Figure 1-6 :** Dopage de type *p* du poly(thiophène). Le retrait d'un électron conduit à la formation d'un radical cation (polaron), le retrait d'un électron supplémentaire conduit à la formation d'un dication (bipolaron).

Dans un système non dégénéré (ex : PATs), l'introduction d'un défaut entraîne l'apparition de deux niveaux d'énergie polaroniques localisés dans la bande interdite. Le polaron est une espèce chargée et possède un spin de  $1/2$ . Si on injecte une deuxième charge, cette dernière peut s'apparier avec la première (plus favorable énergétiquement) on crée ainsi un bipolaron. Le bipolaron possède une charge double, mais un spin nul (Figure 1-7).

Dans le cas d'un système dégénéré, le défaut appelé soliton est une espèce chargée et entraîne l'apparition d'un état électronique au milieu de la bande interdite. L'augmentation du taux de dopage entraîne une augmentation du nombre de solitons, mais ces derniers ne s'associent pas.



**Figure 1-7 :** Evolution de la structure électronique d'un polymère conjugué lors de son dopage *p* (a) ou *n* (b).

Lorsque le dopage augmente encore, les niveaux créés dans la bande interdite se recouvrent et on parle alors de bandes de polarons (Figure 1-7) ou de solitons. D'une manière générale, les polymères conjugués sont plus stables à l'état dopé p (polycation) qu'à l'état dopé n (polyanion), car ces derniers peuvent se dégrader en présence de faibles quantités d'eau ou d'autres sources de protons. Dans le cas spécifique des polymères hétérocycliques, le dopage p est réalisé facilement alors que le dopage n (dans le cas de dopage par électrochimie) est plus difficile nécessitant des potentiels négatifs très élevés induisant des processus de dégradation du polymère même en présence d'une quantité extrêmement faible d'impuretés dans l'électrolyte.

L'introduction de ces porteurs de charges au sein des polymères conjugués peut être réalisée par différents processus.

**Voie chimique** : consiste à introduire des espèces chimiques, les dopants, à caractère oxydant (dopage type p) ou réducteur (dopage type n) dans la matrice polymère. Ces additifs vont alors réduire ou oxyder la chaîne du polymère entraînant l'apparition de charges mobiles qui seront d'autant plus nombreuses que le taux de dopant sera élevé. Ce mode de dopage amène aussi l'introduction de contre-ions qui assurent la neutralité du système. Ce type de dopage est généralement réversible, le taux de dopant pouvant atteindre entre 10% et 30% (un dopant pour 10 ou 3 unités monomère).

**Voie électrochimique** : une autre possibilité pour introduire des porteurs de charges sur le polymère est de provoquer son oxydation ou sa réduction par application d'un potentiel. Le dopage n correspond à une réduction cathodique, le dopage p à une oxydation anodique. Les contre-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement d'une valeur de départ à une valeur finale puis le cycle est fermé par retour au potentiel de départ. Le courant est enregistré simultanément. Lorsqu'on cycle un polymère conjugué sur une gamme de potentiel pertinente, on constate généralement la présence de vagues d'oxydation et de réduction permettant de remonter à la valeur du gap électrochimique du matériau. Si l'on calibre ces mesures par rapport à un couple redox connu (ex : ferrocène/férocinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère<sup>31</sup>.

**Photogénération** : les charges sont générées au sein du polymère conjugué par l'absorption de photons. L'absorption se traduit alors par un apport d'énergie aux électrons de la bande de valence. La transition d'un de ces électrons vers la bande de conduction entraîne la création d'un trou qui reste lié à l'électron par une interaction coulombienne. Cette entité électriquement neutre est appelée exciton. Cet exciton peut être dissocié, si par exemple il se trouve à l'interface d'un deuxième matériau possédant une affinité électronique supérieure au polymère conjugué, entraînant le transfert de l'électron sur le composant de plus grande affinité électronique, le trou restant localisé sur le polymère conjugué. Ces processus sont mis à profit dans des cellules photovoltaïques, nous reviendrons sur cet aspect dans le détail au paragraphe I-3.

**Injection** : dans le cas d'une interface métal/polymère conjugué, des charges peuvent être injectées directement par application d'un potentiel. Ceci est possible à condition que le niveau de Fermi du métal soit très proche du niveau HOMO ou du niveau LUMO du polymère dans le cas de l'injection des trous ou des électrons. Ce principe trouve des applications dans les diodes électroluminescentes ou les transistors à effet de champ.

#### *Mise en évidence du dopage*

L'existence d'espèces générées par le dopage (polarons, solitons, bipolarons) peut être mise en évidence par différentes techniques dont la résonnance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie d'absorption UV-vis-proche-infrarouge, les spectroscopies infrarouge et Raman.

La RPE permet de suivre la formation ou la disparition des espèces radicalaires (polarons). La spectroscopie UV-vis-PIR permet de suivre l'évolution de la structure électronique du polymère au cours du dopage. Ainsi on peut observer le blanchiment de la transition  $\pi-\pi^*$  au profit de l'apparition de transitions à plus faible énergie (polarons et bipolarons) dans le domaine du proche infrarouge.

Le dopage entraîne des changements de la conformation des macromolécules, par exemple l'apparition de segments de chaîne de type quinonique et des changements des constantes de force des liaisons. Les spectroscopies IR et Raman permettent d'étudier ces changements qui induisent des modifications d'ordre vibrationnel du polymère.

Afin d'étudier les processus de dopage de ces matériaux, il est donc très intéressant de coupler les techniques électrochimiques avec les techniques spectroscopiques<sup>32</sup> telles que UV-vis-PIR, IR, Raman ou RPE. De cette manière il est ainsi possible de suivre les changements induits par des processus électrochimiques. Ainsi la spectroélectrochimie UV-vis-PIR permet de suivre les modifications du spectre du polymère en fonction du potentiel appliqué. La présence dans ces spectres d'un point isosbestique indique que les espèces présentes ne se dégradent pas au cours du dopage. La spectroélectrochimie Raman sur le même principe permet de suivre l'évolution des bandes vibrationnelles du polymère, en fonction du potentiel, elle présente l'avantage comparée à la spectroélectrochimie IR d'avoir des bandes dont l'intensité est nettement augmentée par des phénomènes de résonnance.

Dans le cadre de cette thèse plusieurs de ces techniques seront mises à profit pour l'étude des polymères synthétisés, parmi elles la cyclovoltamétrie, la spectroélectrochimie UV-vis-PIR et la spectroélectrochimie Raman.

### I-1-6 Applications des polymères conjugués

Initialement utilisés pour des applications exploitant leurs propriétés conductrices, les polymères conjugués sont de plus en plus utilisés dans des dispositifs mettant à profit leurs propriétés semi-conductrices. Outre leurs propriétés électriques autorisant des applications où ils peuvent remplacer leurs analogues inorganiques, ils offrent l'avantage d'un coût relativement bas, d'une mise en œuvre aisée et possèdent généralement une bonne flexibilité. Quelques applications des polymères conjugués sont données dans le Tableau 1-1.

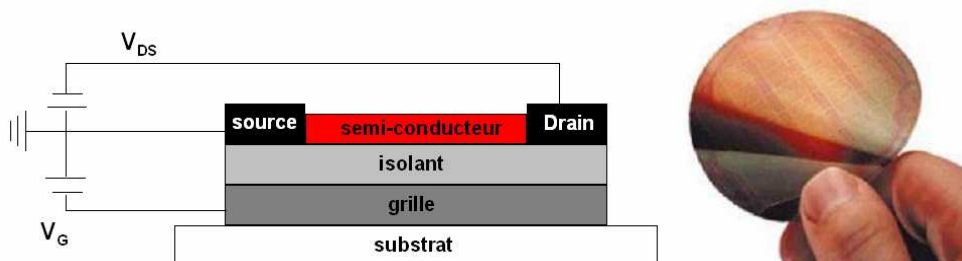
Applications utilisant les polymères conjugués à l'état neutre	Applications utilisant le dopage et le dédopage des polymères conjugués	Applications utilisant les polymères conjugués à l'état conducteur (dopé)
Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) Dispositifs d'affichage (DEL) Laser polymère	Dispositifs électrochromes Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques Batteries rechargeables	Electronique plastique (Electrodes et circuits) Blindage électromagnétique Revêtement antistatique Peinture conductrice Revêtement anticorrosion

**Tableau 1-1** : Domaines d'application des polymères conjugués.

Nous allons décrire plus précisément les applications les plus prometteuses du domaine de l'« électronique plastique » à savoir : les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques.

#### Transistors à effet de champ (Fiel Effect Transistor FET)

Un transistor est un composant électronique à trois électrodes : la grille, la source et le drain. Le passage du courant est contrôlé par le potentiel appliqué à la grille qui détermine l'intensité du courant qui passe entre la source et le drain. En modulant ce potentiel, il est possible de fixer l'état passant (ON) ou bloquant (OFF) du transistor, par la modification de la conduction du matériau semi-conducteur (ici le polymère conjugué) au cœur du dispositif. Dans une configuration classique, la grille est déposée sur un substrat et est séparée de la couche active (semi-conducteur) de la source et du drain par une fine couche d'isolant (Figure 1-8).



**Figure 1-8** : Schéma d'un transistor à effet de champ (gauche). Photographie d'un wafer souple sur lequel sont intégrés 326 transistors et 300 interconnexions verticales<sup>33</sup>.

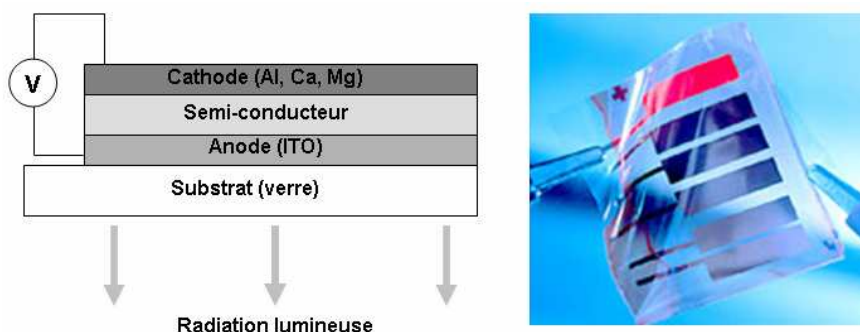
Le polymère dans ces dispositifs est très légèrement dopé p, sa conductivité est très faible et l'application d'une tension entre la source et le drain ( $V_{DS}$ ) ne donnera qu'un courant extrêmement faible. Le transistor est alors dans son état bloquant (OFF). Si on applique maintenant une tension entre la source et la grille ( $V_G$ ), un champ électrique va être créé au travers de la couche isolante, ce qui se traduit par l'accumulation de charges dans le semi-conducteur, au niveau de l'interface semi-conducteur/isolant. Si les charges électriques créées dans le polymère sont de même signe que les porteurs résiduels, la densité des porteurs de charge est augmentée par l'application de  $V_G$ . Lorsque ensuite on applique une tension  $V_{DS}$ , un courant  $I_{DS}$  apparaît proportionnel à  $V_{DS}$ . Le transistor est alors en mode passant (ON). Pour une valeur donnée de  $V_G$ , le courant  $I_{DS}$  montre une saturation alors qu'on continue d'augmenter  $V_{DS}$ ; ceci est dû à la diminution de la densité des porteurs de charge. On peut contourner cette limitation en augmentant  $V_G$ , créant ainsi un plus grand nombre de porteurs de charge. Ainsi le courant de saturation augmente avec  $V_G$ .

De récents travaux ont montré qu'une bonne mobilité ( $0,2-0,6 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) des porteurs de charge pouvait être atteinte dans des transistors à effet de champ. Dans ce cas le polymère était un dérivé de poly(alkylthiophène) possédant la capacité de former de grandes zones cristallines grâce à un comportement cristal liquide<sup>34</sup>.

#### *Diodes électroluminescentes (PLED Polymer Light Emitting Diode)*

Une diode électroluminescente est un dispositif donnant lieu à une émission de lumière lorsqu'on lui applique une tension générant un courant dans le matériau. Plusieurs polymères possèdent la capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique, pour en citer quelques uns, le poly(thiophène)<sup>35</sup>, le PPV<sup>36</sup>, le poly(p-phénylène)<sup>37</sup>.

La plus simple diode à base de polymères conjugués est constituée d'une anode semi-transparente, souvent de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO : Indium Tin Oxide) recouverte d'une couche de poly(éthylène-dioxythiophène) mélangé à du polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS) sur laquelle est déposé le polymère électroluminescent et enfin la cathode (métallique et réfléchive) souvent en aluminium ou calcium (Figure 1-9).

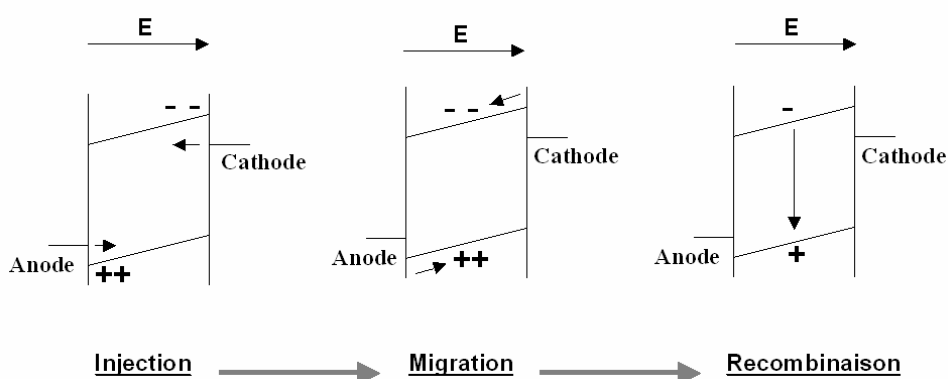


**Figure 1-9 :** Schéma d'une diode électroluminescente (gauche). Photographie d'une diode électroluminescente à base de polymère (Institut de Fraunhofer IAP)

Le PEDOT : PSS a pour rôle de faciliter l'injection des trous par l'anode et leur transport jusqu'à la couche semi-conductrice.



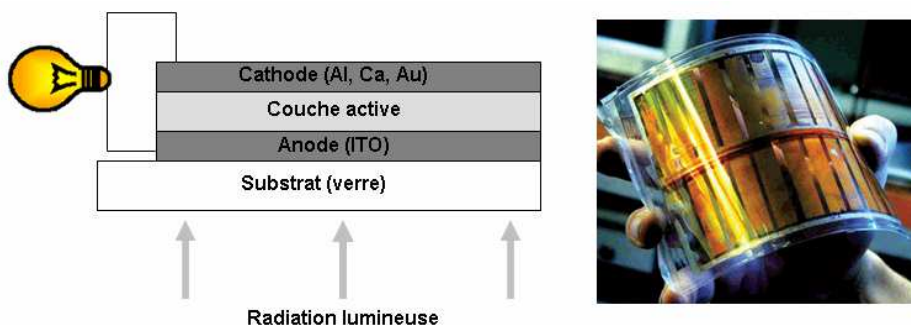
Le mécanisme de fonctionnement de la diode peut être décrit en plusieurs étapes (Figure 1-10). La première étape consiste en l'injection de charges dans le polymère. Ainsi des électrons sont transférés de la cathode vers la LUMO du polymère et de la HOMO du polymère vers l'anode (injection de trous). Les charges se relaxent ensuite sous forme de polarons et migrent au travers du matériau sous l'action d'un champ électrique créé par la différence de potentiel des électrodes. Enfin la recombinaison des porteurs a lieu lorsqu'un polaron positif et un polaron négatif se rencontrent sur une même chaîne ou sur deux chaînes voisines donnant lieu à un exciton. C'est la désexcitation des excitons qui est responsable de la luminescence du matériau.



**Figure 1-10 :** Etapes menant à la luminescence dans une diode électroluminescente d'après la référence 2.

### Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent selon le principe inverse de la diode électroluminescente, c'est-à-dire qu'elles absorbent de la lumière pour produire de l'électricité. La structure des cellules solaires à base de polymères conjugués est identique à celle des diodes (Figure 1-11), la couche active est placée entre deux électrodes. L'anode (ITO) est l'électrode transparente au rayonnement incident, son rôle va être de collecter les trous, tandis que la cathode, de type métallique, est l'électrode collectrice d'électrons, elle est généralement en Al, Ca, Au.



**Figure 1-11 :** Schéma d'une cellule photovoltaïque à base de polymères conjugués (gauche). Photographie d'une cellule solaire à base de PPV (Université de Linz, Sariciftci) (droite).

Pour la cellule la plus simple c'est-à-dire constituée d'une seule couche de polymère, le principe de fonctionnement est le suivant : l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale au gap va entraîner la création d'excitons dans la matrice polymère, ces paires électrons trous vont être dissociées grâce au champ électrique existant entre les deux électrodes ou à l'interface entre le polymère et les électrodes. Les porteurs de charges libres vont alors migrer au travers du matériau pour atteindre les électrodes de signes opposés et être collectés.

Mais les performances des cellules solaires composées d'une seule couche de polymère en tant que couche active sont très faibles<sup>38</sup>, en effet le champ électrique résultant de la différence de potentiel entre les deux électrodes est trop faible et n'est souvent pas suffisant pour dissocier les excitons, d'autre part, peu de porteurs de charges libres atteignent les électrodes, car le taux de recombinaisons est important.

Afin de favoriser la dissociation des excitons, les polymères conjugués sont combinés avec des composés de plus grande affinité électronique. L'idée étant de favoriser le transfert des électrons sur le matériau de plus grande affinité électronique, et le transfert des trous sur celui possédant le plus bas potentiel d'ionisation. Parmi ces composés accepteurs d'électrons on peut citer les dérivés des fullerènes<sup>39</sup>, l'oxyde de titane<sup>40</sup>, des nanocristaux de semi-conducteurs tels que le CdSe<sup>41</sup>, CdS<sup>41</sup>, CuInS<sub>2</sub><sup>42</sup> et PbS<sup>43</sup>.

Nous reviendrons plus en détail sur les cellules solaires à base de polymères conjugués et de nanocristaux de CdSe dans le paragraphe I-3-4.

## I-2 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI

### I-2-1 Introduction

Les nanoparticules dont le diamètre est compris entre 1 nm et 10 nm, présentent des propriétés physico-chimiques particulières. Elles sont dans un état intermédiaire entre le solide et la molécule. Dans les nanoparticules, le nombre d'atomes de surface devient non négligeable devant le nombre d'atomes composant le cœur de la particule. De ce fait la surface joue un rôle important dans l'établissement des propriétés des nanoparticules. A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominant et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes mais aussi de la taille et de la forme des nanoparticules.

Il existe de nombreux types de nanoparticules de natures différentes telles que des nanoparticules à base de métaux (ex :  $\text{Au}^{44}$ ,  $\text{Ag}^{45}$ ,  $\text{Ni}^{46}$ ), de semi-conducteurs élémentaires (ex :  $\text{Si}^{47}$ ,  $\text{Ge}^{48}$ ), d'oxydes (ex :  $\text{TiO}_2^{49}$ ,  $\text{ZnO}^{50}$ ) et de semi-conducteurs composés (ex :  $\text{CdSe}^{51}$ ,  $\text{InP}^{52}$ ,  $\text{PbSe}^{53}$ ).

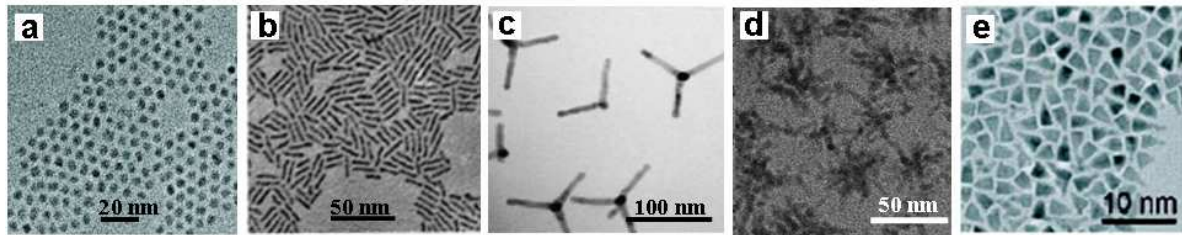
Les nanocristaux que nous avons synthétisés et utilisés dans le cadre de cette thèse sont des nanocristaux de CdSe. Ils appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'éléments comportant deux électrons de valence (colonne 12 du tableau périodique des éléments) et de chalcogènes comportant 6 électrons de valence (colonne 16 du tableau périodique des éléments). Nous allons donc nous concentrer dans les paragraphes suivants sur les propriétés de ce type de nanocristaux.

### I-2-2 Structure des nanocristaux de CdSe

Ces nanocristaux sont des particules cristallines dont le diamètre varie de 1 à 10 nm, ce qui correspond à un nombre d'atomes compris entre quelques centaines à plusieurs milliers. Ils peuvent être obtenus sous différentes formes, on trouve des nanoparticules sphériques, allongées (anglais : nanorods) ou branchées (tetrapodes), mais les nouvelles générations de synthèse permettent d'aller vers de nouvelles formes géométriques telles que des pyramides ou encore des nanocristaux hyperbranchés (Figure 1-12).

Les nanocristaux de CdSe peuvent exister sous deux structures cristallines distinctes, la structure Wurtzite dans laquelle les deux sous-réseaux de Cd et de Se composant le cristal sont hexagonaux compacts, et la structure spharélite (type blende de zinc) dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées. Ces deux structures peuvent être obtenues par des voies de synthèse différentes.

Les synthèses à haute température (250-300°C) utilisées dans le cadre de cette thèse mènent à la structure Wurtzite.



**Figure 1-12** : Quelques exemples de formes de nanocristaux de CdSe possibles : (a) sphères [image DRFMC] ; (b) bâtonnets [image DRFMC] ; (c) tétrapodes<sup>54</sup> ; (d) hyperbranchés<sup>55</sup> ; (e) pyramides triangulaires<sup>56</sup>.

Afin d'éviter leur coalescence lors de la synthèse, il est nécessaire de stabiliser les nanocristaux par des molécules capables de se fixer à leur surface.

Ainsi les nanocristaux colloïdaux sont constitués d'un cœur inorganique entouré d'une couche de molécules organiques, les ligands, dont la présence à leur surface provoque une répulsion suffisante pour empêcher leur agrégation. Ce sont ces mêmes ligands qui leur confèrent leur solubilité dans des solvants variés. De plus ils peuvent être échangés avec de nouvelles molécules au cours d'une réaction d'échange permettant ainsi l'introduction de fonctionnalités diverses.

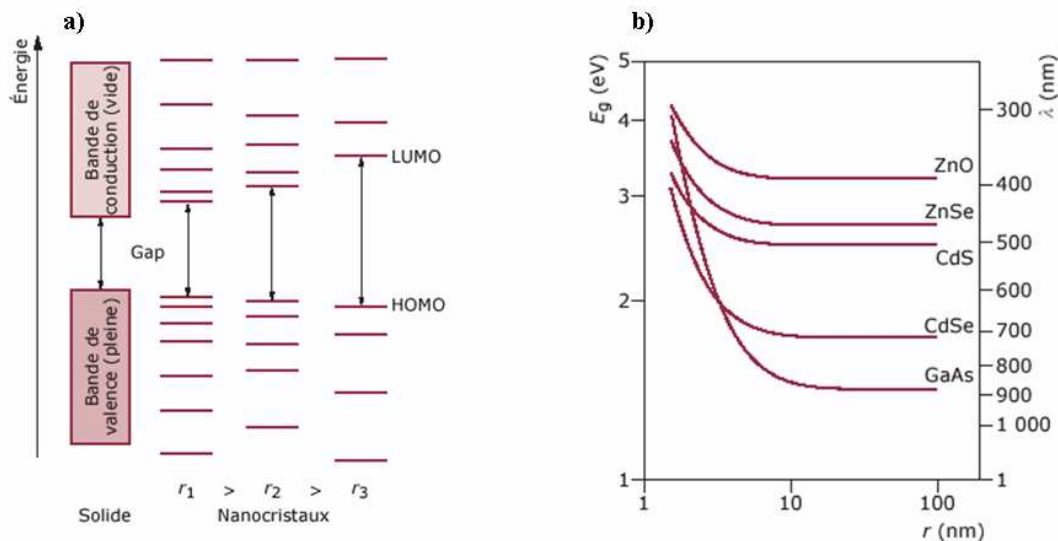
La surface des nanocristaux peut présenter des défauts comme par exemple des liaisons pendantes ou encore des états pièges pour les porteurs de charges, qui peuvent affecter certaines propriétés optiques des nanocristaux telle que la fluorescence. L'atténuation de ces effets peut être réalisée par une meilleure passivation de la surface des nanocristaux. Ainsi certains ligands introduits à la surface des nanocristaux par une réaction d'échange permettent d'augmenter la fluorescence des nanocristaux<sup>57,58</sup>. Une autre possibilité consiste à faire croître de manière épitaxiale, une ou plusieurs coquilles inorganiques à la surface du nanocristal synthétisé<sup>59</sup>. Les matériaux choisis pour cette coquille sont généralement des semi-conducteurs de gap supérieur au CdSe, et dont le désaccord des paramètres de maille avec le CdSe est faible. De ce fait, le ZnSe et le CdS sont de bons candidats pour la passivation des nanocristaux de CdSe<sup>60,61</sup>.

### I-2-3 Propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteurs

*Structure électronique des nanocristaux de semi-conducteurs, effet de taille.*

La principale caractéristique des nanocristaux de semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques sont dépendantes de leur taille. Ainsi la température de fusion de nanocristaux de CdS de diamètre 3 nm est abaissée de plus de 1000°C par rapport au matériau massif (1405°C pour le CdS massif à 300°C pour les nanocristaux)<sup>62</sup>. Mais ce qui a suscité le grand intérêt que porte la communauté scientifique aux nanocristaux de semi-conducteurs est la possibilité de faire varier leur gap par modulation de leur taille.

A l'état massif, un semi-conducteur possède une bande de valence pleine séparée de la bande de conduction vide par le gap de largeur  $E_g$ . Dans le matériau massif l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap, va entraîner le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, se traduisant par la création d'un trou dans la bande de valence. L'exciton créé possède une énergie légèrement inférieure au gap, son plus bas niveau d'énergie est situé en dessous du plus bas niveau de la bande de conduction. De plus, sa fonction d'onde est étendue sur une grande distance, ce qui fait que le rayon de l'exciton est grand car les masses effectives des porteurs de charge sont faibles et leur constante diélectrique est grande<sup>63,64</sup>. A titre d'exemple, le rayon de Bohr de l'exciton du CdSe est de 4,9 nm. Lorsqu'on diminue la taille des nanocristaux, il arrive un moment où la taille de la particule devient inférieure au rayon de l'exciton. Pour pouvoir être contenu dans le nanocristal, les porteurs de charge doivent adopter une énergie cinétique plus importante ce qui conduit à une augmentation du gap et une discretisation des niveaux énergétiques (Figure 1-13). Ce phénomène est connu sous le nom de confinement quantique.



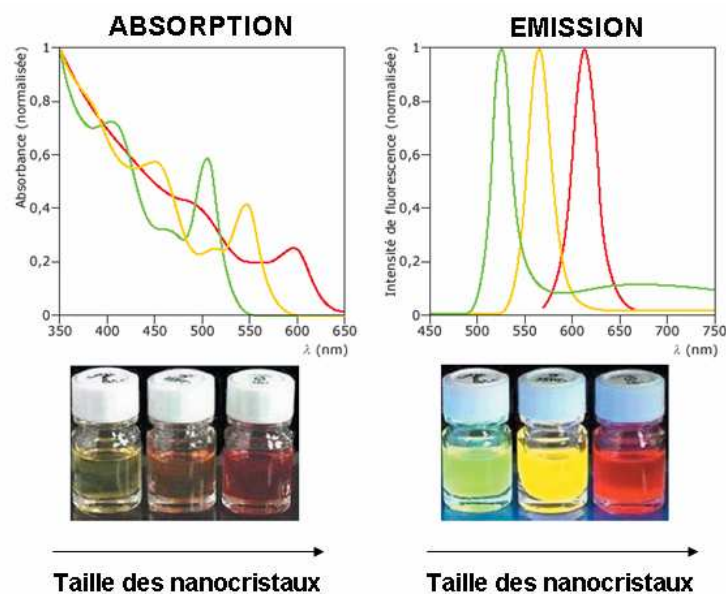
**Figure 1-13 :** Evolution de la structure électronique des nanocristaux de semi-conducteurs en fonction de leur taille (a). Valeurs des gaps de différents semi-conducteurs en fonction de leur rayon (b). Tirés de la référence 65.

Ainsi, pour des nanocristaux très petits l'utilisation de la terminologie propre aux systèmes moléculaires est plus appropriée ; on parlera donc plutôt de niveau HOMO et LUMO que de bande de valence et de conduction.

Les conséquences de ce phénomène de confinement quantique est qu'à mesure que la taille des nanocristaux diminue, leur gap augmente entraînant des modifications de leurs propriétés optiques.

*Propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteurs.*

L'absorption d'un photon par un composé donné n'est possible que si son énergie est supérieure au gap du composé étudié. Dans le cas des nanocristaux, les spectres d'absorption ou d'émission vont être modifiés selon la taille des particules et donc de leur gap. Ainsi le seuil d'absorption des nanocristaux est déplacé vers les petites longueurs d'onde (déplacement hypsochromique) lorsque la taille des particules diminue (Figure 1-14). On notera dans le spectre d'absorption la présence d'un pic bien défini présentant un maximum d'absorption. Ce pic appelé pic excitonique correspond à la transition optique du premier état excité, sa forme et sa largeur sont fonction de la dispersion en taille de l'échantillon. Les absorptions à plus basses longueurs d'onde correspondent aux transitions vers les états excités de plus haute énergie.



**Figure 1-14 :** Evolution des spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) en fonction de la taille des nanocristaux de CdSe (d'après la référence 65).

De même que pour l'absorption, les spectres de photoluminescence vont être modifiés en fonction de la taille des nanoparticules. Après l'absorption d'un photon et la formation d'un exciton, celui-ci peut se recombiner de manière radiative. Les photons émis ont une énergie correspondant au gap des nanocristaux, le pic de fluorescence se déplace donc de manière bathochromique quand la taille des particules augmente (Figure 1-14).

On remarque que la position du maximum d'émission est déplacé vers le rouge de 10 à 20 nm par rapport au pic excitonique pour un nanocristal de taille donnée. Ce déplacement appelé « décalage de Stokes » est dû à la structure particulière des niveaux d'énergie de l'exciton à l'intérieur du nanocristal. En bref, il y existe plusieurs états excités très proches dont certains sont « noirs », d'autres « brillants ». La position du pic excitonique est déterminée par la position des niveaux brillants les plus hauts en énergie, car les niveaux noirs ne donnent pas lieu à une absorption. Au contraire, le pic de fluorescence est déterminé par la position des niveaux noirs les plus bas en énergie. Ces derniers sont

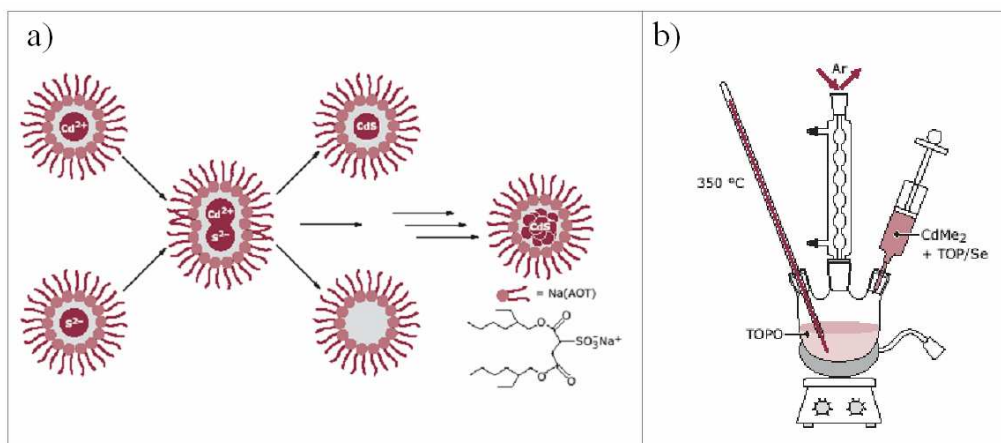
peuplés après relaxation des électrons (phonons) et la fluorescence, c'est-à-dire la désexcitation radiative a donc lieu à partir des états noirs. Le décalage de Stokes, correspondant à la différence entre ces niveaux, est inversement proportionnel à la taille des particules. Comme pour le pic excitonique, la largeur du pic d'émission est dépendant de la dispersion en taille des nanocristaux.

Puisque les spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux sont directement liés à la taille des particules, des chercheurs ont établi des relations empiriques permettant de corrélérer la position du pic excitonique au diamètre de nanocristaux sphériques de semi-conducteurs<sup>66</sup>. Ces relations permettant d'estimer la taille des particules grâce à leur spectre d'absorption, ont été établies grâce à la microscopie électronique en transmission (MET) qui reste la technique la plus directe pour l'estimation précise de la taille des nanocristaux. De la même manière, sur la base de statistiques réalisées à partir d'images MET de nanoparticules, des relations ont été établies permettant de corrélérer la dispersion en taille des particules à la largeur du pic de fluorescence (largeur à mi-hauteur)<sup>67</sup>.

#### I-2-4 Synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs.

Les nanocristaux de semi-conducteurs peuvent être fabriqués par voie physique, en phase solide par des techniques lithographiques ou épitaxiales, mais également par voie chimique en phase liquide en appliquant les techniques de la chimie des colloïdes.

D'une manière générale les méthodes de préparation des nanocristaux de semi-conducteurs par voie chimique peuvent être divisées en deux catégories. La première concerne les procédures à température ambiante qui impliquent des précipitations de nanocristaux en phase aqueuse soit en présence de stabilisants de type surfactant ou polymère<sup>68,69</sup> soit à l'intérieur de micelles inverses, c'est-à-dire dans des gouttelettes d'eau stabilisées par la présence de surfactants et dispersées dans une phase huileuse<sup>70</sup> (Figure 1-15 a).



**Figure 1-15 :** Synthèse de nanocristaux de CdS par la voie en micelles inverse (a). Montage de synthèse utilisé pour la voie organométallique (b) (d'après la référence 65).

Ces deux méthodes présentent l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, mais les particules obtenues ont des distributions en taille assez élevées, supérieures à 15%, ce qui nécessite ensuite des étapes supplémentaires de fractionnement.

La seconde concerne les procédures à haute température, dans des milieux non-aqueux dont le principe est basé sur la séparation temporelle des étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux<sup>71</sup>. Ces synthèses sont basées sur le principe d'une injection rapide à haute température des précurseurs afin de provoquer la nucléation par augmentation soudaine de la concentration dans le milieu (et franchissement du seuil de nucléation). La consommation des précurseurs pour la formation des germes entraîne alors la diminution de la concentration dans le milieu. Dès que cette dernière passe en dessous du seuil de nucléation, la germination cesse au profit de la croissance des germes.

On distingue alors les voies de synthèse impliquant des précurseurs organométalliques (Figure 1-15 b) (ex : diméthylcadmium) ou des précurseurs inorganiques (ex : oxyde de cadmium). L'inconvénient des précurseurs de type organométallique est qu'ils sont généralement pyrophoriques ce qui rend leur manipulation délicate. Néanmoins cette voie de synthèse mise au point par Murray *et al.*<sup>72</sup> en 1993 a permis la préparation de nanocristaux monodisperses de bonne qualité et autorise l'utilisation d'une multitude de précurseurs.

La première synthèse à base de précurseurs non pyrophoriques tels que l'oxyde de cadmium, a été réalisée par Peng *et al.*<sup>73</sup> en 2001. L'oxyde de cadmium, complexé par un acide alkylphosphonique, est la source de cadmium dans la réaction tandis que le sélénium est amené sous forme d'une solution dans la trioctylphosphine. Cette synthèse conduit à l'obtention de nanocristaux monodisperses dont le diamètre est compris entre 2,5 et 5 nm. L'utilisation de carboxylates de cadmium comme précurseur permet l'obtention de nanocristaux plus grands, de 3 à 7 nm voire jusqu'à 25 nm<sup>67</sup>. Une étude a montré que la vitesse de croissance des nanocristaux est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle de l'acide carboxylique utilisé en tant que stabilisant<sup>73</sup>. Ce type de procédure est également très modulable et permet, par modification des paramètres de synthèse, d'obtenir des nanocristaux de forme allongée (nanorods)<sup>73</sup>.

Ce sont ces deux dernières synthèses qui seront utilisées pour la préparation de nanocristaux de CdSe dans le cadre de cette étude, nous reviendrons plus en détail sur le mécanisme de la croissance et sur les réactifs utilisés dans le chapitre consacré à leur préparation (Chapitre II, paragraphe II-3).

On notera également l'existence de synthèses sans injection dans lesquelles tous les précurseurs sont mélangés dans le ballon. Dans le protocole mis au point par Yang *et al.*<sup>74</sup>, le précurseur de cadmium (myristate de cadmium) a une température de décomposition proche de la température de fusion du sélénium (sous sa forme élémentaire). Une gestion pertinente de la température dans le milieu permet l'obtention de nanocristaux monodisperses.



### I-2-5 Fonctionnalisation des nanocristaux.

A l'issue de la synthèse, les nanocristaux colloïdaux sont recouverts d'une couche de ligands qui prévient leur aggrégation et dans le même temps leur confère leur solubilité et leur réactivité. La nature de l'interaction entre le ligand (base de Lewis) et les atomes de cadmium de la surface du nanocristal (acide de Lewis) est de type liaison de coordination. Les ligands ne sont donc pas liés de manière covalente aux nanocristaux et ils peuvent être échangés.

L'intérêt d'un tel échange est qu'il offre la possibilité d'introduire à la surface des nanoparticules de nouvelles fonctions qui pourront modifier leur solubilité ou encore permettre leur greffage sur d'autres composés. La stratégie couramment employée consiste à utiliser un ligand bifonctionnel de formule X-S-Y.

X correspond à la fonction d'ancrage responsable de l'accroche du ligand sur les nanocristaux, cette fonction peut être un acide phosphonique<sup>75</sup>, un thiol<sup>76</sup>, mais également des groupements carbodithioates<sup>77</sup> ou dithiocarbamates<sup>78</sup>. Ces deux derniers ligands améliorent la stabilité des nanocristaux grâce au caractère bidentate de leur coordination avec les atomes de cadmium de la surface.

Le groupement S est un groupement espaceur de type alkyle ou aromatique. Y est la fonction terminale qui est responsable des nouvelles fonctionnalités des nanocristaux.

D'autres approches ont été développées telles que l'encapsulation des nanocristaux. Par exemple un ligand amphiphile peut interagir grâce à sa partie hydrophobe avec le ligand hydrophobe des nanocristaux et ainsi former des micelles autour des nanocristaux permettant leur dispersion dans des milieux hydrophiles<sup>79</sup>. L'encapsulation des nanocristaux peut également se faire au moyen d'une coquille de silice grâce à l'introduction préalable de ligands silanisés dont on provoque ensuite la réticulation. Enfin, autre encapsulation possible, les nanocristaux sont introduits dans des microbilles de poly(styrène) fonctionnalisés<sup>80</sup>.

Enfin la possibilité d'échanger les ligands d'origine des nanocristaux peut être mise à profit pour greffer ces particules à la surface d'objets fonctionnalisés par des fonctions d'ancrage. Ainsi, des nanocristaux ont été greffés à la surface de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des fonctions amines<sup>81</sup>.

La fonctionnalisation des nanocristaux est donc le point clé de leur utilisations dans de nombreuses applications, avec toujours en pré-requis la conservation de certaines de leurs propriétés en fonction de l'application visée.

### I-2-6 Applications des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI.

L'application la plus répandue à l'heure actuelle est l'utilisation des nanocristaux II-VI pour le marquage fluorescent d'objets biologiques<sup>82</sup>. Ces fluorophores peuvent servir par exemple à imager des cellules afin d'étudier leur fonctionnement ou encore à visualiser des tumeurs cancéreuses *in vivo*<sup>83</sup>. Ils sont utilisés en remplacement des marqueurs organiques

traditionnels (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor...) qui présentent l'inconvénient d'avoir une bande d'absorption étroite et assez proche de la raie d'émission (difficulté d'excitation) et sont sujets à un photoblanchiment (perte de la fluorescence) rapide de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. Les nanocristaux sont donc intéressants pour leur large bande d'absorption, et pour leur stabilité sous éclairage<sup>84</sup>. Les nanocristaux ont été utilisés pour imager des cellules *in vitro* par conjugaison à des biomolécules qui permettent de les fixer sur différentes cibles, de la paroi cellulaire au noyau, en passant par des composants du cytoplasme<sup>85,86</sup>. Dans des études plus récentes, l'imagerie *in-vivo* de petits animaux a été effectuée après injection des nanocristaux dans un embryon de têtards<sup>87</sup> ou dans des souris<sup>88</sup>.

De nombreuses autres applications existent pour ces nanocristaux. On les retrouve notamment dans les codes à barres pour lesquels des nanocristaux de couleurs différentes sont introduits dans des microbilles de poly(styrène) permettant par exemple après incorporation à des encres, leur utilisation pour le traçage et la lutte contre la contrefaçon<sup>89</sup>. On les utilise également comme matériaux actifs pour des capteurs en utilisant la variation de la fluorescence des nanocristaux en présence d'autres composés (gaz, solutés)<sup>90</sup>. Ils peuvent aussi devenir des matériaux actifs pour l'optique : ainsi un laser a été réalisé avec de l'oxyde de titane dopé avec des nanocristaux de CdSe dont la longueur d'onde d'émission dépend de la taille des nanocristaux<sup>91</sup>. Dans des diodes électroluminescentes, les nanocristaux sont utilisés dans la couche active, leur intérêt repose sur la possibilité de balayer la majeure partie du spectre visible en faisant varier leur taille<sup>92,93</sup>. Néanmoins leurs performances restent encore faibles comparées aux dispositifs organiques dû aux problèmes d'injection des charges dans les nanocristaux.

Mais l'application qui nous intéresse particulièrement concerne l'utilisation des nanocristaux conjointement à des polymères conjugués dans des cellules photovoltaïques. En effet, les niveaux électroniques de certains nanocristaux sont tels qu'ils peuvent être employés comme le composant accepteur d'électron (paragraphe I-1-6). De nombreuses recherches ont vu le jour depuis que Greenham, Peng et Alivisatos ont démontré en 1996<sup>41</sup> qu'un composite à base d'un dérivé du poly(*p*-phénylène-vinylène) et de nanocristaux sphériques de CdSe est capable de séparer et de transporter des charges photogénérées. Actuellement, les rendements de conversion de la lumière en électricité avec des systèmes à base de poly(3-hexylthiophène) et de nanorods de CdSe atteignent 2,6 %<sup>94</sup>. Nous reviendrons plus en détail sur ces systèmes dans le paragraphe suivant consacré aux cellules solaires hybrides.

### **I-3 Cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs**

#### **I-3-1 Introduction**

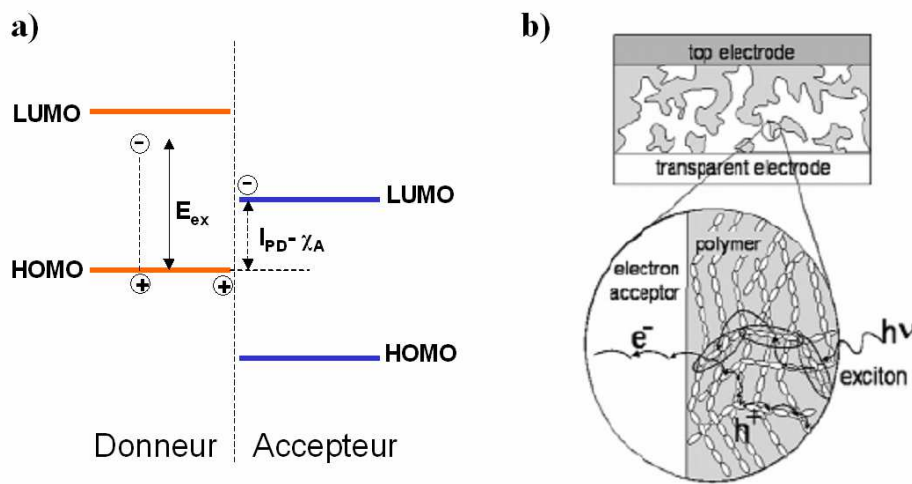
Une des grandes avancées dans la recherche sur les cellules solaires organiques à base de polymères conjugués a été l'introduction d'un deuxième composant de haute affinité électronique, à l'image des fullerènes, assurant à la fois une séparation efficace des excitons et le transport des électrons jusqu'à la cathode. La première cellule photovoltaïque composée d'un composant donneur d'électrons et d'un composant accepteur, qualifiée d'hétérojonction, a été réalisée par Tang en 1979<sup>95</sup>. Cette cellule est alors constituée d'une bicouche de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et de dérivés de perylènes et affiche un rendement de conversion de 1%<sup>96</sup>. Mais la première hétérojonction à base de polymère conjugués est l'œuvre de Sariciftci qui en 1993 réalise une cellule solaire à base de fullerènes et de MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1-4-phenylène-vinylène))<sup>39,97</sup>. Cette cellule est constituée d'une couche de MEH-PPV (déposée sur de l'ITO) sur laquelle est déposée (par sublimation sous vide) une couche de C<sub>60</sub>. L'or est alors utilisé comme cathode, le rendement de conversion de cette cellule est de 0,04% sous illumination monochromatique.

Une autre étape importante vers l'amélioration des performances des cellules à base de polymère est la réalisation d'hétérojonctions en volume. La dissociation des excitons est plus efficace à l'interface entre le composé donneur et le composé accepteur d'électrons. Or la longueur de diffusion moyenne de l'exciton dans les polymères conjugués est de l'ordre de 10 nm. D'autre part, l'épaisseur de la couche active des dispositifs à base de semi-conducteurs organiques est généralement au minimum de 100 nm afin d'assurer une bonne absorption de la lumière. Il s'ensuit qu'avec de telles épaisseurs seule une faible fraction des excitons photogénérés pourront atteindre l'interface entre les deux composants, limitant ainsi les performances de la cellule. La solution à ce problème est le mélange des deux composants accepteur et donneur dans ce qu'on appelle une hétérojonction en volume (« bulk heterojunction »).

La première hétérojonction en volume à base de polymère est attribuée à Yu en 1994<sup>98</sup> et est encore une fois composée de C<sub>60</sub> et de MEH-PPV. Actuellement les meilleures cellules organiques utilisent un dérivé du C<sub>60</sub> plus soluble : le PCBM (1-(3-methoxycarbonyl) propyl-1-phenyl[6,6]C<sub>61</sub>)<sup>99</sup>. Des rendements de l'ordre de 2,5% ont été atteints avec des mélanges MDMO-PPV (poly(2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phenylène-vinylène)-PCBM<sup>100</sup> et 5 % avec des mélanges P3HT-PCBM<sup>101</sup>.

### I-3-2 Principe de fonctionnement d'une hétérojonction en volume.

Dans ce type de cellule, la couche active est constituée d'un mélange de deux composants possédant des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation différents. Ainsi lorsqu'un exciton est créé par l'absorption d'un photon dans l'un ou l'autre des deux composants, l'électron va être transféré sur le composant de plus grande affinité électronique tandis que le trou va être transféré sur le composant de plus bas potentiel d'ionisation. Le pré-requis au bon fonctionnement d'un tel système est que l'énergie de l'exciton ( $E_{ex}$ ) soit plus grande que la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur ( $I_{PD}$ ) et l'affinité électronique de l'accepteur ( $\chi_A$ ) (Figure 1-16 a).



**Figure 1-16 :** Dissociation d'un exciton créée dans le composant donneur d'électrons (a). Représentation schématique d'une hétérojonction en volume à base de polymère (b) (tiré de la référence 102).

Les différentes étapes de la conversion lumière-électricité d'une cellule à hétérojonction en volume sont les suivantes :

- absorption des photons par la couche active (l'anode est transparente)
- diffusion des excitons jusqu'à une interface entre le composant accepteur et donneur d'électrons
- dissociation des excitons à l'interface des deux composants
- transport des porteurs de charge jusqu'aux électrodes de signe opposé
- collecte des porteurs de charge aux électrodes, les électrons sont collectés à la cathode et les trous à l'anode.

A chaque étape de ce processus correspondent des pertes et/ou des limitations dont les origines sont diverses et qui tendent bien sûr à diminuer les rendements de conversion.

#### Absorption des photons.

Dans les dispositifs à base de polymères conjugués, seule une petite fraction de la lumière incidente est absorbée par le polymère car leur gap est trop grand. Un gap de 1,1 eV est nécessaire à l'absorption de 77% de la radiation solaire terrestre alors que la majorité des

polymères conjugués ont un gap de l'ordre de 2eV ce qui limite l'absorption à 30%.<sup>103</sup> Du fait de la faible mobilité des porteurs de charge dans les polymères conjugués les épaisseurs de la couche active sont de l'ordre de 100 nm. Mais le fort coefficient d'absorption de ces matériaux couplé à l'utilisation d'une cathode réfléchissante permet d'absorber de 60 à 90% du rayonnement<sup>103</sup>.

#### *Diffusion de l'exciton.*

Le cas idéal est atteint lorsque 100% des excitons photogénérés peuvent atteindre une interface entre le composant accepteur et donneur d'électrons pour y être dissociés. Or si la morphologie idéale d'une hétérojonction en volume est un réseau interpénétré tridimensionnel, la réalité est que le mélange de deux composants de nature différente est difficile et est sujet à des phénomènes de séparation de phase. De ce fait si la taille de ces domaines excède la distance que peut parcourir l'exciton (longueur de diffusion de 10 nm) ce dernier se désexcitera par des processus radiatifs ou non radiatifs. Il a été estimé que seulement 10% des processus de photoexcitations conduisent à la création de porteurs de charge libre dans les polymères conjugués<sup>104</sup>.

#### *Dissociation de l'exciton.*

La dissociation de l'exciton en porteurs de charge libres a lieu à l'interface des composants accepteurs et donneurs, mais également à l'interface semi-conducteurs organique/métal (électrodes) et au niveau d'impuretés telles que l'oxygène. Ce processus est en compétition avec le processus de désexcitation de l'exciton, il doit donc être rapide, la désexcitation radiative ou non radiative de l'exciton a lieu dans un intervalle de 100 à 1000 ps<sup>41</sup>.

#### *Transport des porteurs de charge.*

L'efficacité du transport des porteurs de charge est diminuée par les phénomènes de recombinaison pendant l'intervalle de temps nécessaire à leur transport aux électrodes. Une autre limitation au transport des charges aux électrodes est la présence de « bras morts » (anglais : « dead ends »). Dans l'hétérojonction en volume l'intime interpénétration des deux composants n'est pas suffisante, il faut également que le mélange soit percolant. Dans de tels systèmes il existe toujours des chemins qui ne permettront pas l'acheminement des charges jusqu'aux électrodes, ces « bras morts » constituent des impasses pour les charges.

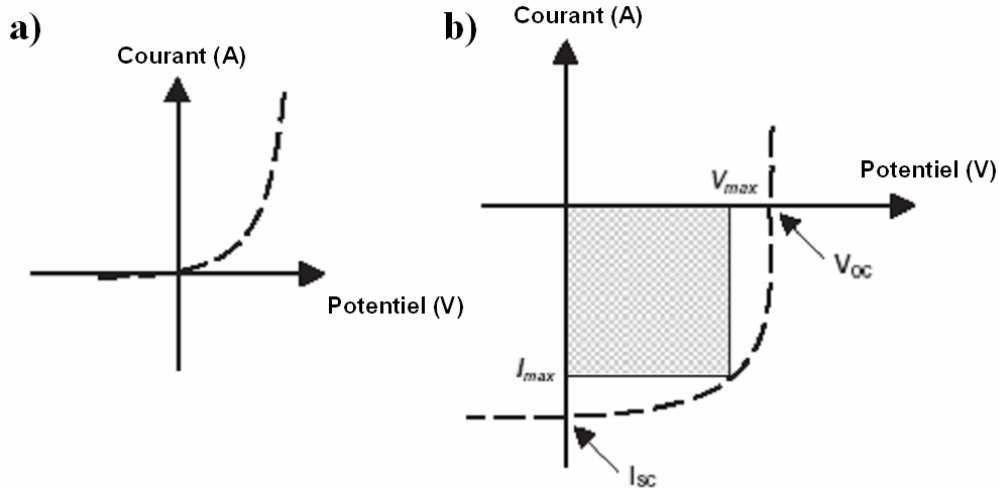
#### *Collecte des porteurs de charge aux électrodes.*

Dans cette dernière étape, les porteurs de charge sont extraits à la jonction avec les deux électrodes. Ces deux électrodes ont des travaux de sortie adaptés aux matériaux de la couche active, ainsi l'ITO couramment utilisé comme anode possède un travail de sortie proche du niveau HOMO du polymère conjugué, et la cathode, souvent en aluminium, a un travail de sortie proche du niveau LUMO de l'accepteur. Des limitations peuvent apparaître au niveau de la cathode dont l'oxydation impose une barrière à l'extraction des électrons<sup>103</sup>.

En résumé, on voit donc déjà que dans le cas d'hétérojonctions en volume, beaucoup de facteurs peuvent limiter les performances de la cellule et un des points clé permettant leur optimisation va être le contrôle de la morphologie de la couche active<sup>105</sup>. Nous reviendrons plus tard sur cet aspect (paragraphe I-3-4).

### I-3-3 Caractéristique de la cellule photovoltaïque

Le tracé du courant recueilli aux bornes de la cellule en fonction de la tension d'une cellule solaire dans le noir ou sous éclairement permet d'accéder à la plupart des grandeurs qui vont la caractériser (Figure 1-17).



**Figure 1-17 :** Courbes  $I=f(V)$  d'une cellule solaire organique dans le noir (a) et sous éclairement (b) (d'après la référence 106).

Dans le noir la cellule photovoltaïque n'est traversée par aucun courant, jusqu'à ce que le potentiel excède une valeur seuil correspondant au potentiel à circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), la caractéristique de la cellule dans le noir correspond à celle d'une diode. Lorsqu'on illumine la cellule, celle-ci est traversée par un courant, ce qui se traduit sur la caractéristique  $I(V)$  par un déplacement vers le bas d'une valeur correspondant au courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ).

Le courant de court-circuit  $I_{sc}$  est le courant maximum que l'on peut obtenir avec la cellule, il augmente généralement avec l'intensité d'illumination, dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs de charge et de la température<sup>107</sup>.

Le potentiel à circuit ouvert  $V_{oc}$  correspond à la différence de potentiel maximum atteignable entre les deux électrodes. Le  $V_{oc}$  dans les cellules organiques est dépendant de la position des niveaux HOMO du donneur<sup>108</sup> et LUMO de l'accepteur<sup>109</sup>. Le  $V_{oc}$  est affecté par les pertes de porteurs de charge aux électrodes<sup>110</sup>, mais aussi par la morphologie de la couche active<sup>111</sup>.

$I_{max}$  et  $V_{max}$  représentent le point de fonctionnement qui permet d'extraire la puissance maximale de la cellule  $P_{max}$ .

A partir de ces valeurs, on peut remonter aux paramètres d'évaluation de la cellule photovoltaïque.

Le facteur de forme ou facteur de remplissage (Fill factor en anglais) FF, permet d'évaluer la qualité de la forme de la courbe  $I(V)$ , il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Plus la valeur du facteur de forme est élevée, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant  $I_{sc}$  tant que  $V < V_{oc}$  et de celle d'une source idéale de tension pour  $I > I_{sc}$ . Dans le cas limite où  $FF$  tend vers 1, la puissance extraite de la cellule est maximum<sup>107</sup>.

Le rendement de conversion en puissance  $\eta$  est défini par le rapport entre la puissance maximale de la cellule sur la puissance incidente, c'est-à-dire la puissance de la source de lumière.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{ill}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{ill}}$$

L'efficacité d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard utilisée fréquemment correspond à un nombre d'air masse AM 1,5 (élévation du soleil d'environ 45° au dessus de l'horizon).

Le rendement quantique externe (EQE : External Quantum Efficiency ou IPCE Induced Photon to Current Efficiency) est défini par le rapport entre le nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule et le nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{1240 \times J_{sc}}{P_{ill} \times \lambda}$$

Avec  $\lambda$  (nm) la longueur d'onde des photons incidents,  $J_{sc}$  ( $\mu A/cm^2$ ) la densité de photocourant dans le dispositif et  $P_{ill}$  la puissance incidente de l'illumination ( $W/m^2$ ).

### **I-3-4 Les cellules solaires hybrides à base de nanocristaux de CdSe et de polymère conjugués**

Hormis une structure électronique favorable, l'utilisation de nanocristaux en tant que composant accepteur d'électrons dans des hétérojonctions à base de polymères conjugués, présente un certain nombre d'avantages. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I-2-3, les nanocristaux de CdSe présentent un spectre d'absorption qui s'étend de l'UV au visible et dont le seuil d'absorption est fonction de la taille des particules. Ainsi plus les nanocristaux seront grands (diamètre) plus ils vont absorber aux grandes longueurs d'ondes. Cette particularité est très intéressante car contrairement aux  $C_{60}$  qui sont transparents dans le visible, les nanocristaux de CdSe peuvent participer à l'absorption du spectre solaire. D'autre part la synthèse de ces nanocristaux est actuellement bien maîtrisée et permet de produire des particules de la taille et de la forme désirée. Ainsi les études réalisées sur ces hybrides ont rapidement mené à la conclusion que des formes allongées ou branchées pouvaient permettre d'améliorer les performances de ces cellules grâce à une meilleure percolation.

Les premières cellules à base de nanocristaux de CdSe et de polymères conjugués sont le résultat des travaux de Greenham, Peng et Alivisatos<sup>41</sup>, qui en 1996 testent des mélanges de nanocristaux sphériques de CdSe et de CdS avec du MEH-PPV afin d'étudier leurs propriétés de photoluminescence et de photoconductivité. Leurs résultats montrent qu'en présence de nanocristaux de CdSe la fluorescence du polymère peut être partiellement inhibée du fait d'un transfert de charge à l'interface des deux matériaux.

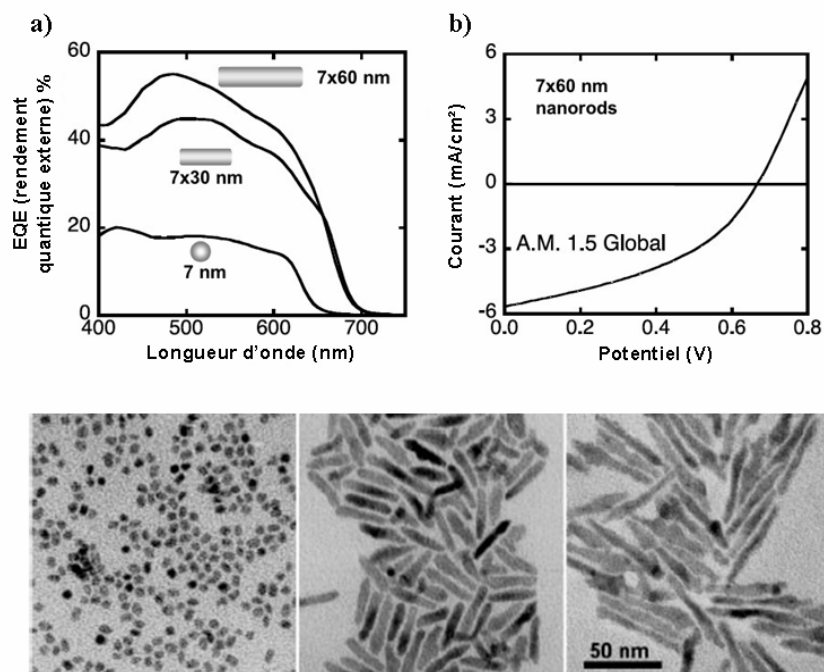
Le taux de nanocristaux dans ces composites doit être élevé puisque les meilleurs rendements de conversion sont obtenus pour une fraction massique en nanocristaux de 90%. A ce taux, les nanocristaux forment une phase continue dans la couche active et assurent le transport des électrons jusqu'à la cathode. Les auteurs démontrent également que les ligands de synthèse (type aliphatiques) recouvrant les nanocristaux (ex : Tri-n-octylphosphine) ont un effet barrière au transfert des charges, et qu'ils doivent être enlevés ou échangés par des ligands conjugués type pyridine.

Peu de temps après Huynh *et al.*<sup>112</sup>, fabriquent les premières cellules solaires à base de P3HT régiorégulier et de nanorods de CdSe de taille 8×13 nm ( $\eta=2\%$  sous illumination monochromatique 514 nm,  $P_{\text{III}}=0,48\text{mW/cm}^2$ ). L'intérêt de l'utilisation de nanocristaux de forme allongée repose sur leur aptitude à s'auto-assembler de manière compacte dans l'axe du bâtonnet diminuant les chemins non percolant et fournissant un chemin direct au transport des électrons (avec les nanocristaux sphériques, le transport a lieu par sauts de proche en proche). Mais l'inconvénient inhérent à l'utilisation des nanorods est leur faible solubilité et la difficulté à les disperser dans la matrice polymère. Néanmoins, l'utilisation de nanorods a permis d'augmenter significativement les rendements de conversion des hybrides puisqu'un ordre de grandeur a été gagné en passant des nanocristaux sphériques ( $\rho = 0,2\%$ )<sup>41</sup> aux nanorods ( $\rho = 1,7\%$ )<sup>113</sup> (Figure 1-18).

Les performances de ces cellules ont été récemment améliorées sur la base d'une augmentation de l'ordre dans la couche active. Pour cela des nanorods de CdSe sont utilisés avec un P3HT structuré en nanofibrilles<sup>94</sup>. Le P3HT peut, lorsqu'il est mis en œuvre à partir de solutions dans le 1,2,4-trichlorobenzène, former des fibrilles, dont la longueur peut aller jusqu'au micron<sup>114</sup>. Le mélange avec les nanorods ne garantit pas l'accès à de telles structures notamment pour un taux de nanocristaux élevé. Cependant, pour un taux de 10% en poids de nanorods, les images MET montrent l'existence de fibrilles de polymère. Ainsi des cellules solaires fabriquées à partir de ces mélanges, bien que présentant un taux élevé de nanorods (90% en poids) et qu'aucune images de la morphologie des hybrides ne soient montrées par les auteurs, présentent un rendement de conversion de 2,6 % sous AM 1,5.

La recherche intensive menée sur la synthèse de nanocristaux de CdSe de formes et de tailles diverses a permis l'obtention de particules branchées telles que les tétrapodes<sup>115</sup> ou les nanocristaux « hyperbranchés »<sup>116</sup>. Ces nano-objets ont été également incorporés à la couche active de cellules solaires hybrides. Les cellules solaires à base de tétrapodes de CdSe et de dérivé du PPV permettent d'obtenir des rendements de conversion de 2,1% en moyenne avec un maximum obtenu sur quelques cellules à 2,8% sous AM 1,5<sup>117</sup>. Les cellules solaires à base de nanocristaux hyperbranchés mélangés avec du P3HT donnent également de bons rendements de conversion, 2,2% sous AM 1,5<sup>118</sup>. Les bons résultats obtenus dans ces deux études sont encore une fois liés à la morphologie des mélanges. L'utilisation de nanocristaux branchés de grande taille (longueur des branches  $\approx 100$  nm) permet une percolation plus aisée et ainsi un transport des électrons facilité (il existe toujours une direction dans le nanocristal perpendiculaire aux électrodes).





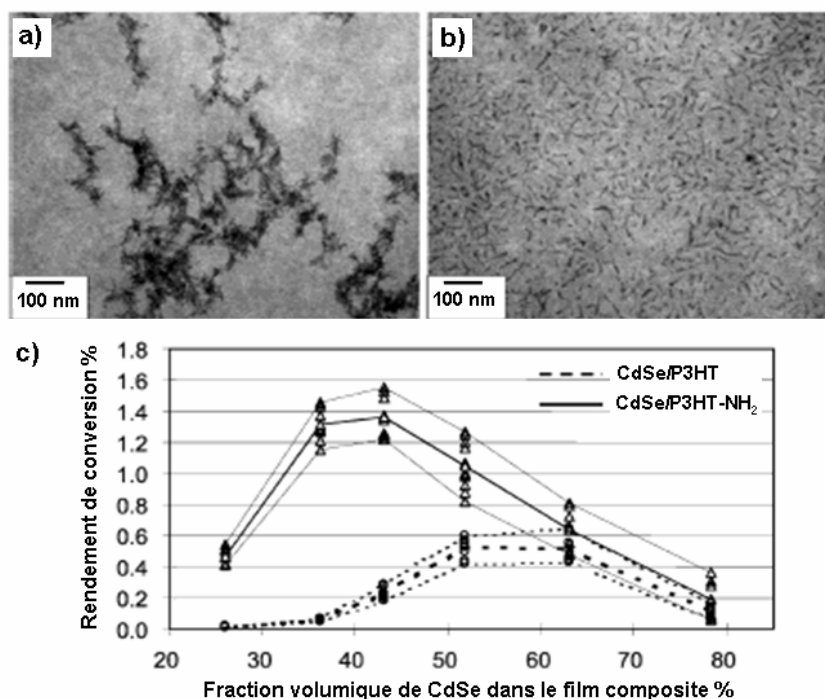
**Figure 1-18 :** (a) Rendements quantiques externes (External Quantum Efficiency) en fonction de la forme des nanocristaux de CdSe, l'EQE représente le nombre d'électrons circulant dans le circuit externe rapporté au nombre de photons incidents. (b) Caractéristique I(V) d'une cellule solaire réalisée avec des rods de dimension 7×60 nm, sous AM 1,5. (en bas) Images MET des trois types de nanocristaux testés. D'après la référence 113.

En jouant sur les dimensions et les formes des nanocristaux de CdSe, il est donc possible d'augmenter les performances des cellules de manière significative. La structuration du polymère est une autre possibilité. L'ordre à l'échelle du nanomètre introduit par des formes allongées des nanocristaux de CdSe ou des fibrilles de polymère, peut ainsi améliorer les mobilités des porteurs de charge à condition que leur orientation soit favorable au transport jusqu'aux électrodes.

D'autres approches peuvent être envisagées pour tenter de contrôler la morphologie de ces mélanges. Le principal problème concernant le mélange des nanocristaux de CdSe et de polymères conjugués est lié à leur compatibilité. Les ligands d'origine des nanocristaux sont dans tous les cas cités précédemment échangés avec la pyridine pour assurer un transfert et un transport de charge efficace. Or les polymères conjugués utilisés possèdent de nombreuses chaînes alkyles assurant leur solubilité. De ce fait la différence de polarité des deux composants est responsable de leur tendance à faire de la séparation de phase.

C'est pourquoi des recherches ont été menées dans le but de créer entre les deux composants une interaction favorable, soit par l'introduction sur les polymères ou oligomères, de groupements capables d'interagir avec la surface des nanocristaux directement, soit par l'introduction sur les nanocristaux de ligands permettant le greffage par liaison covalente au polymère.

A titre d'exemple les résultats de Liu *et al.*<sup>119</sup> sont représentatifs des efforts menés pour l'obtention de mélanges homogènes (Figure 1-19 et 1-20 b).

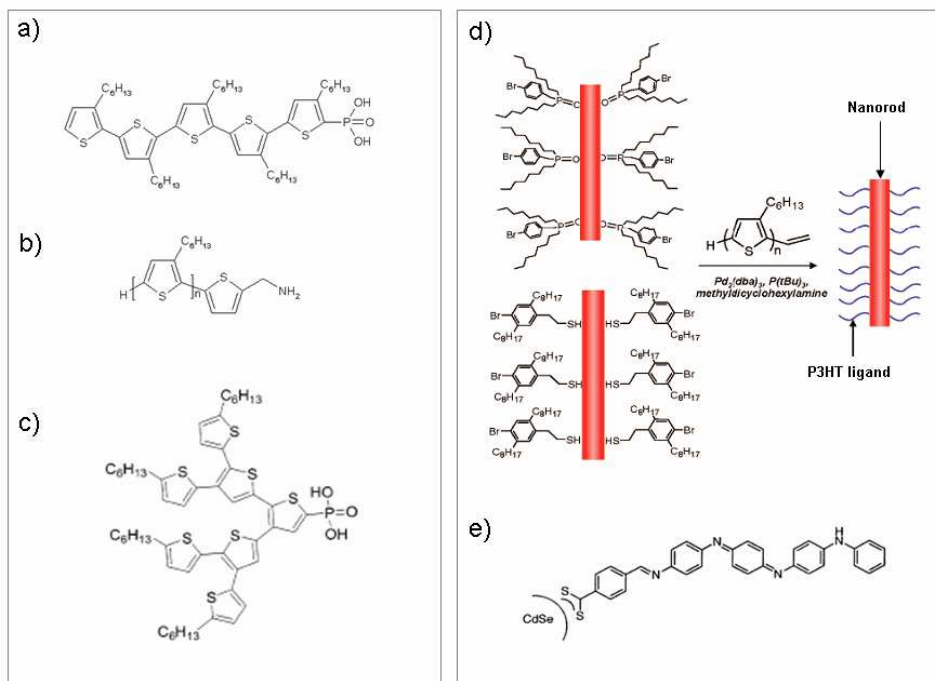


**Figure 1-19 :** (a) Image MET d'un mélange constitué de P3HT avec 20% en poids de nanorods de CdSe. (b) Image MET d'un mélange de P3HT, fonctionnalisé par des amines, avec 20% en poids de nanorods de CdSe. (c) Rendements de conversion en fonction de la fraction volumique de nanorods obtenus dans le cas de l'utilisation du P3HT fonctionnalisé (trait plein) et du P3HT non fonctionnalisé (trait en pointillé). D'après la référence 119.

Dans cette étude les auteurs synthétisent un poly(3-hexylthiophène) porteur de fonctions amines en bout de chaîne, qui vont complexer les atomes de cadmium de surface des nanorods et améliorer significativement la qualité des mélanges des deux composants (Figure 1-19 a et b). Ces mélanges ont été testés en cellules solaires, et à titre de comparaison les mêmes composants mais sans la fonction amine (Figure 1-19 c). Les résultats montrent que les rendements sont meilleurs dans le cas du polythiophène fonctionnalisé et qu'il existe même un optimum pour une fraction volumique en nanorods d'environ 40% en volume.

Ces résultats montrent ainsi qu'une meilleure compatibilité entre les deux composants permet de diminuer la quantité de nanocristaux et d'obtenir de meilleures performances en cellule.

Quelques autres exemples illustrant cette approche sont présentées Figure 1-20. Dans les cas (a), (b) et (c), un groupement capable d'interagir avec la surface des nanocristaux est introduit sur les polymères ou les oligomères, par exemple l'acide phosphonique. Dans les cas (d) et (e), un ligand bifonctionnel est d'abord échangé à la surface des nanocristaux, puis le polymère ou l'oligomère est greffé à la surface des nanocristaux par une réaction chimique simple.



**Figure 1-20** : Fonctionnalisation d'oligomères et de polymères et de dendrons conjugués en vue de leur interaction avec la surface des nanocristaux : (a) Milliron et al.<sup>120</sup> ; (b) Liu et al.<sup>119</sup> ; (c) Locklin et al.<sup>121</sup>. Introduction de ligands permettant le greffage des nanocristaux sur les oligomères ou polymères conjugués : (d) Zhang et al.<sup>122</sup> ; (e) Querner et al.<sup>77</sup>.

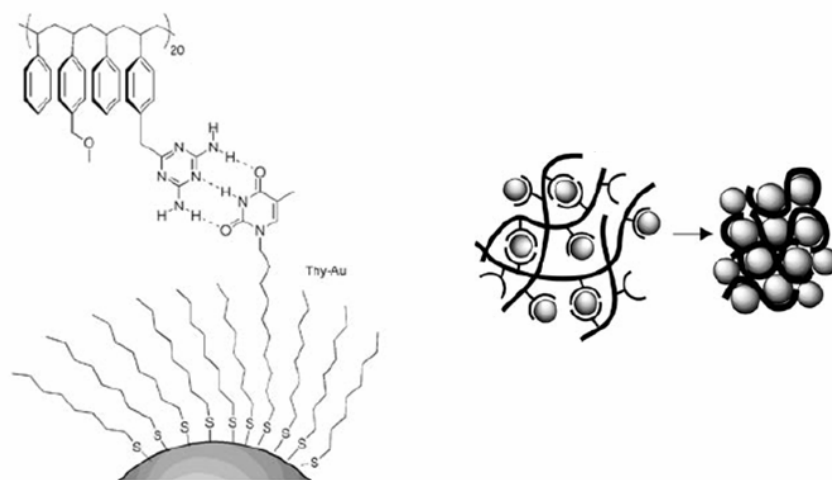
Toutes ces études tendent à montrer que le contrôle de la morphologie des systèmes hybrides est donc l'un des points clés de leurs performances lorsqu'ils sont intégrés à des dispositifs de type photovoltaïque.

### I-3-5 Motivations de la thèse

Le travail de cette thèse a été motivé par la nécessité de produire des matériaux hybrides de manière contrôlée pour des applications en cellules photovoltaïques. L'approche que nous avons utilisée ici consiste à fonctionnaliser à la fois les nanocristaux de CdSe et le polymère conjugué par des groupements capables de former des liaisons non covalentes, et plus précisément des liaisons hydrogène.

Le choix de cette approche a initialement été inspiré des travaux de Rotello et al.<sup>123,124</sup> dans lesquels des nanoparticules d'or et un dérivé du polystyrène avaient été fonctionnalisés par les groupements thymine et diaminotriazine respectivement (Figure 1-21), permettant ainsi un auto-assemblage contrôlé du polymère et des nanoparticules par le biais de trois liaisons hydrogènes établies entre ces deux motifs.

L'intérêt de l'utilisation de liaisons hydrogènes repose sur la possibilité de moduler la force de cette interaction par la polarité des solvants utilisés pour leur mise en œuvre ou encore par la température permettant ainsi de contrôler précisément le processus d'auto-assemblage. Néanmoins cette interaction est suffisamment forte pour assurer une bonne cohésion de ces hybrides en phase solide.



**Figure 1-21 :** Approche « brique et mortier » (en anglais « Brick and Mortar ») où le poly(styrène) constitue le mortier qui permet l'assemblage des briques, ici les nanoparticules d'or, grâce aux trois liaisons hydrogène établies entre la diaminotriazine et la thymine. D'après la référence 125.

D'autres études viennent renforcer la pertinence de cette approche. Tout d'abord les travaux de Fang *et al.*<sup>126</sup> qui fonctionnalisent un dérivé du PPV par des fonctions uraciles et des C<sub>60</sub> par des fonctions diaminopyridines, leur assemblage a lieu en solution par le biais de la liaison hydrogène qui s'établit entre les deux groupements de reconnaissance. Les auteurs montrent que l'ajout de quantités croissantes de C<sub>60</sub> fonctionnalisés à une concentration fixe en polymère entraîne l'inhibition de la fluorescence du polymère. Ces résultats prouvent que dans ce système il existe un transfert d'électrons photo-induits et que ce dernier peut avoir lieu au travers de la liaison hydrogène. Autre étude significative, Huang *et al.*<sup>127</sup>, fabriquent des cellules solaires par auto-assemblage d'oligothiophènes fonctionnalisés par des groupements mélamines et des C<sub>60</sub> fonctionnalisés par des acides barbituriques. Ils montrent alors que l'établissement de liaisons hydrogène entre la mélamine et l'acide barbiturique permet d'augmenter la miscibilité des deux composants et d'améliorer ainsi les performances des cellules photovoltaïques.

Nous allons donc tenter de fonctionnaliser un poly(3-hexylthiophène) par des groupements type diaminotriazine et/ou diaminopyrimidine et de fonctionnaliser des nanocristaux de CdSe par un groupement de reconnaissance complémentaire comme la thymine. Ces deux motifs sont capables d'établir entre eux trois liaisons hydrogène intermoléculaires qui seront responsables de l'auto-assemblage de ces deux composants pour former le matériau hybride. Il sera donc important de caractériser les deux composants fonctionnalisés individuellement avant d'envisager la fabrication des matériaux hybrides. Nous verrons par la suite que la mise en œuvre de ces hybrides sera soumise à différentes contraintes. L'hybride sera lui aussi caractérisé par différentes techniques et finalement testé en tant que couche active de cellules photovoltaïques.

## I-4 Bibliographie

1. Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A. J.; Lee, C. W.; Lee, S. H., Metallic transport in polyaniline. *Nature* **2006**, 441, (7089), 65-68.
2. Wautelet, M. et coll., In *Les Nanotechnologies*, Dunod, Ed. Paris, **2003**.
3. Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Shirakawa, H., *The Nobel Prize in Chemistry*, 2000. ([http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/))
4. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347, (6293), 539-541.
5. Yamamoto, T.; Sanekika, K.; Yamamoto, A., Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene). *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **1980**, 18, (1), 9-12.
6. Lin, J. W. P.; Dudek, L. P., Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene) *J. Polym. Sci. A1* **1980**, 18, (9), 2869-2873.
7. Jen, K. Y.; Oboodi, M. R.; Elsenbaumer, R. L., Processible and environmentally stable conducting polymers. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **1985**, 190, (SEP), 17-PME.
8. Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Shacklette, L. W., Processible environmentally stable, highly conductive forms of polythiophene. *Synthetic Met.* **1987**, 18, (1-3), 277-282.
9. Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K., Soluble conducting polythiophenes. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, (11), 873-874.
10. Hotta, S.; Rughooputh, D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, 20, (1), 212-215.
11. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G., Structural-analysis of poly(3-alkylthiophene)s. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, (12), 3105-3116.
12. Pomerantz, M.; Tseng, J. J.; Zhu, H.; Sproull, S. J.; Reynolds, J. R.; Uitz, R.; Arnott, H. J.; Haider, M. I., Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends. *Synthetic Met.* **1991**, 41, (3), 825-830.
13. McCullough, R. D.; Ewbank, P. C., Regioregular head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophene) and its derivatives. *Handbook of conducting polymers*, 2<sup>nd</sup> Edition, revised and expanded, Marcel Dekker Inc. New-York, **1998**, pp 225-258.
14. McCullough, R. D.; Lowe, R. D., Enhanced electrical-conductivity in regioselectively synthesized poly(alkylthiophenes). *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, (1), 70-72.

15. Chen, T. A.; Rieke, R. D., Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity. *Synthetic Met.* **1993**, 60, (2), 175-177.
16. Iraqi, A.; Barker, G. W., Synthesis and characterisation of telechelic regioregular head-to-tail poly(3-alkylthiophenes). *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, (1), 25-29.
17. Guillerez, S.; Bidan, G., New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction. *Synthetic Met.* **1998**, 93, (2), 123-126.
18. Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D., A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using grignard metathesis. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (3), 250-253.
19. Bidan, G.; Guillerez, S.; Sorokin, V., Chirality in regioregular and soluble polythiophene: An internal probe of conformational changes induced by minute solvation variation. *Adv. Mater.* **1996**, 8, (2), 157-160.
20. Ueda, M.; Miyaji, Y.; Ito, T.; Oba, Y.; Sone, T., Synthesis of poly(3-phenyl-2,5-thiophene) by nickel-catalyzed coupling polymerization of 3-phenyl-2,5-dichlorothiophene. *Macromolecules* **1991**, 24, (10), 2694-2697.
21. Roncali, J., Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems. *Chem. Rev.* **1997**, 97, (1), 173-205.
22. Bauerle, P.; Emge, A., Specific recognition of nucleobase-functionalized polythiophenes. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (4), 324-330.
23. Bauerle, P.; Scheib, S., Molecular recognition of alkali-ions by crown-ether-functionalized poly(alkylthiophenes). *Adv. Mater.* **1993**, 5, (11), 848-853.
24. Attias, A.-J., Polymères conjugués et polymères. *Techniques de l'ingénieur, traité Electronique* 2002, pp 1-20.
25. Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M., Effect of molecular weight on spectroscopic and spectroelectrochemical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **1998**, 31, (15), 5051-5058.
26. Chen, T. A.; Wu, X. M.; Rieke, R. D., Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc – their characterization and solid state properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (1), 233-244.
27. Skompska, M.; Szkurlat, A., The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltammograms. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, (26-27), 4007-4015.

28. Rughooputh, S.; Hotta, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Chromism of soluble polythienylenes. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1987**, 25, (5), 1071-1078.
29. Inganas, O.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J. E.; Laakso, J., Thermochromic and solvatochromic effects in poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Met.* **1988**, 22, (4), 395-406.
30. Roncali, J.; Marque, P.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M., Structural control of conjugation in functionalized polythiophenes. *Macromolecules* **1990**, 23, (5), 1347-1352.
31. Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaenssens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S., Convenient synthesis and polymerization of 5,6-disubstituted dithiophthalides toward soluble poly(isothianaphthene): An initial spectroscopic characterization of the resulting low-band-gap polymers. *J. Polym. Sci. A1* **2003**, 41, (7), 1034-1045.
32. Plieth, W.; Wilson, G. S.; de la Fe, C. G., Spectroelectrochemistry: A survey of in situ spectroscopic techniques (vol 70, pg 1395, 1998). *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, (12), 2409-2412.
33. Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M., Low-cost all-polymer integrated circuits. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, (1), 108-110.
34. McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Macdonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W. M.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nat. Mater.* **2006**, 5, (4), 328-333.
35. Braun, D.; Gustafsson, G.; McBranch, D.; Heeger, A. J., Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene) diodes. *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, (2), 564-568.
36. Karg, S.; Riess, W.; Dyakonov, V.; Schwoerer, M., Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light-emitting-diodes. *Synthetic Met.* **1993**, 54, (1-3), 427-433.
37. Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G., Realization of a blue-light-emitting device using poly(para-phenylene). *Adv. Mater.* **1992**, 4, (1), 36-37.
38. Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F., Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin-films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solid Films* **1986**, 139, (3), 221-231.
39. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Semiconducting polymers (as donor) and buckminsterfullerene (as acceptor) – photoinduced electron-transfer and heterojunction devices. *Synthetic Met.* **1993**, 59, (3), 333-352.
40. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.;

Vanderzande, D.; Kienberger, F.; Schindler, H., Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes and conjugated polymers as hole transport materials. *Synthetic Met.* **2001**, 125, (3), 279-287.

41. Greenham, N. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, (24), 17628-17637.

42. Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D., Hybrid solar cells based on nanoparticles of CuInS<sub>2</sub> in organic matrices. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, (2), 165-171.

43. McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S. G.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H., Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. *Nat. Mater.* **2005**, 4, (2), 138-142.

44. Daniel, M. C.; Astruc, D., Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, 104, (1), 293-346.

45. Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J., Silver nanoparticles capped by oleylamine: Formation, growth, and self-organization. *Langmuir* **2007**, 23, (10), 5296-5304.

46. Couto, G. G.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mosca, D. H.; de Oliveira, A. J. A.; Zarbin, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 311, (2), 461-468.

47. Fojtik, A.; Henglein, A., Surface chemistry of luminescent colloidal silicon nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (5), 1994-1998.

48. Segura, R. A.; Reyes-Gasga, J.; Cardenas-Trivino, G., Germanium nanoparticles from solvated atoms: synthesis and characterization. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, 283, (8), 854-861.

49. Wilson, G. J.; Will, G. D.; Frost, R. L.; Montgomery, S. A., Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> colloids. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, (6), 1787-1791.

50. Kahn, M. L.; Monge, M.; Colliere, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: A new organometallic synthetic method. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, (3), 458-468.

51. Reiss R., Pron A.; Nanocrystals in organic/inorganic materials. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S.Nalwa, Ed. American Scientific Publishers: **2004**; Vol. 6, pp 587-604.



52. Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N., Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a noncoordinating solvent. *Chem. Mater.* **2005**, 17, (14), 3754-3762.
53. Sashchiuk, A.; Langof, L.; Chaim, R.; Lifshitz, E., Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals. *J. Cryst. Growth.* **2002**, 240, (3-4), 431-438.
54. Kumar, S.; Nann, T., Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small* **2006**, 2, (3), 316-329.
55. Zhong, H. Z.; Zhou, Y.; Yang, Y.; Yang, C. H.; Li, Y. F., Synthesis of type IICdTe-CdSe nanocrystal heterostructured multiple-branched rods and their photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (17), 6538-6543.
56. Nair, P. S.; Fritz, K. P.; Scholes, G. D., Evolutionary shape control during colloidal quantum-dot growth. *Small* **2007**, 3, (3), 481-487.
57. Kalyuzhny, G.; Murray, R. W., Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (15), 7012-7021.
58. Bullen, C.; Mulvaney, P., The effects of chemisorption on the luminescence of CdSe quantum dots. *Langmuir* **2006**, 22, (7), 3007-3013.
59. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (2), 468-471.
60. Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A., Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion. *Nano Lett.* **2002**, 2, (7), 781-784.
61. Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P., Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (30), 7019-7029.
62. Goldstein, A. N.; Echer, C. M.; Alivisatos, A. P., Melting in semiconductor nanocrystals. *Science* **1992**, 256, (5062), 1425-1427.
63. Alivisatos, A. P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. US* **1996**, 100, (31), 13226-13239.
64. Brus, L. E., Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites – the size dependence of lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, (9), 4403-4409.
65. Chandezon F., Reiss P. ; Nanocristaux semi-conducteurs. *Techniques de l'ingénieur* 2004, pp 1-15.

66. Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, 15, (14), 2854-2860.
67. Qu, L. H.; Peng, X. G., Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (9), 2049-2055.
68. Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A., Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *Journal J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, (19), 5649-5655.
69. Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmüller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan J. F. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (40), 14628-14637.
70. Lianos, P.; Thomas, J. K., Cadmium-sulfide of small dimensions produced in inverted micelles. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, (3), 299-302.
71. Lamer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, production and mechanism of formation of monodisperses hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, (11), 4847-4854.
72. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and chracterization of nearly monodisperses CDE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (19), 8706-8715.
73. Peng, Z. A.; Peng, X. G., Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (1), 183-184.
74. Yang, Y. A.; Wu, H. M.; Williams, K. R.; Cao, Y. C., Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44, (41), 6712-6715.
75. Puzder, A.; Williamson, A. J.; Zaitseva, N.; Galli, G.; Manna, L.; Alivisatos, A. P., The effect of organic ligand binding on the growth of CdSe nanoparticles probed by Ab initio calculations. *Nano Lett.* **2004**, 4, (12), 2361-2365.
76. Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (36), 8844-8850.
77. Querner, C.; Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A., Chelating Ligands for nanocrystals' surface functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (37), 11574-11582.
78. Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E.; Mioskowski, C., A versatile strategy for quantum dot ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (3), 482-483.

79. Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (37), 8861-8871.
80. Han, M. Y.; Gao, X. H.; Su, J. Z.; Nie, S., Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19, (7), 631-635.
81. Olek, M.; Busgen, T.; Hilgendorff, M.; Giersig, M., Quantum dot modified multiwall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (26), 12901-12904.
82. Pellegrino, T.; Kudera, S.; Liedl, T.; Javier, A. M.; Manna, L.; Parak, W. J., On the development of colloidal nanoparticles towards multifunctional structures and their possible use for biological applications. *Small* **2005**, 1, (1), 48-63.
83. Gao, X. H.; Cui, Y. Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. M., In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, (8), 969-976.
84. Guo, W. Z.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Conjugation chemistry and bioapplications of semiconductor box nanocrystals prepared via dendrimer bridging. *Chem. Mater.* **2003**, 15, (16), 3125-3133.
85. Chan, W. C. W.; Nie, S. M., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* **1998**, 281, (5385), 2016-2018.
86. Wu, X. Y.; Liu, H. J.; Liu, J. Q.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N. F.; Peale, F.; Bruchez, M. P., Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, (1), 41-46.
87. Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A., In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* **2002**, 298, (5599), 1759-1762.
88. Parungo, C. P.; Soybel, D. I.; Colson, Y. L.; Kim, S. W.; Ohnishi, S.; DeGrand, A. M.; Laurence, R. G.; Soltesz, E. G.; Chen, F. Y.; Cohn, L. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V., Lymphatic drainage of the peritoneal space: A pattern dependent on bowel lymphatics. *Ann. Surg. Oncol.* **2007**, 14, (2), 286-298.
89. Chang, S.; Zhou, M.; Grover, C. P., Information coding and retrieving using fluorescent semiconductor nanocrystals for object identification. *Opt. Express* **2004**, 12, (1), 143-148.
90. Nazzal, A. Y.; Qu, L. H.; Peng, X. G.; Xiao, M., Photoactivated CdSe nanocrystals as nanosensors for gases. *Nano Lett.* **2003**, 3, (6), 819-822.

91. Eisler, H. J.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G.; Walsh, M.; Smith, H. I.; Klimov, V., Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, (24), 4614-4616.
92. Lee, J.; Mathai, M.; Jain, F.; Papadimitrakopoulos, F., Layer-by-layer growth of CdSe-based nanocrystal light-emitting diodes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2001**, 1, (1), 59-64.
93. Lim, J.; Jun, S.; Jang, E.; Baik, H.; Kim, H.; Cho, J., Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes. *Adv. Mater.* **2007**, 19, (15), 1927-1932.
94. Sun, B. Q.; Greenham, N. C., Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, (30), 3557-3560.
95. Tang, C.W., Multilayer organic photovoltaic elements. *US Patent No. 4164431* **1979**.
96. Tang, C. W., 2-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, (2), 183-185.
97. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F., Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions – diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, (6), 585-587.
98. Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J., Semiconducting polymer diodes- large-size, low-cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, (25), 3422-3424.
99. Wudl, F., The chemical-properties of buckminsterfullerene (C-60) and the birth and infancy of fullerenes. *Accounts Chem. Res.* **1992**, 25, (3), 157-161.
100. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C., 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, (6), 841-843.
101. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L., High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, (8), 3.
102. Coakley, K. M.; McGehee, M. D., Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (23), 4533-4542.
103. Nunzi, J. M., Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Phys.* **2002**, 3, (4), 523-542.

104. Miranda, P. B.; Moses, D.; Heeger, A. J., Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **2001**, 6408, (8), 4.
105. Yang, X.; Loos, J., Toward high-performance polymer solar cells: The importance of morphology control. *Macromolecules* **2007**, 40, (5), 1353-1362.
106. Spanggaard, H.; Krebs, F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2004**, 83, (2-3), 125-146.
107. Destruel P. ; Seguy I., Les cellules photovoltaïques organiques. *Techniques de l'ingénieur* 2004, pp 1-11.
108. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C., Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, (5), 374-380.
109. Scharber, M. C.; Wuhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. L., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18, (6), 789-794.
110. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C., Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes. *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, (3), 1583-1587.
111. Liu, J.; Shi, Y. J.; Yang, Y., Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, (6), 420-424.
112. Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (11), 923-927.
113. Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* **2002**, 295, (5564), 2425-2427.
114. Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P., Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1993**, 31, (6), 735-742.
115. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (51), 12700-12706.
116. Kanaras, A. G.; Sonnichsen, C.; Liu, H. T.; Alivisatos, A. P., Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures. *Nano Lett.* **2005**, 5, (11), 2164-2167.

117. Sun, B. Q.; Snaith, H. J.; Dhoot, A. S.; Westenhoff, S.; Greenham, N. C., Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, (1), 6.
118. Gur, I.; Fromer, N. A.; Chen, C. P.; Kanaras, A. G.; Alivisatos, A. P., Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.* **2007**, 7, (2), 409-414.
119. Liu, J. S.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Frechet, J. M. J., Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (21), 6550-6551.
120. Milliron, D. J.; Alivisatos, A. P.; Pitois, C.; Edder, C.; Frechet, J. M. J., Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (1), 58-61.
121. Locklin, J.; Patton, D.; Deng, S. X.; Baba, A.; Millan, M.; Advincula, R. C., Conjugated oligothiophene-dendron-capped CdSe nanoparticles: Synthesis and energy transfer. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (24), 5187-5193.
122. Zhang, Q.; Russell, T. P.; Emrick, T., Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods Functionalized with Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Chem. Mater.* **2007**, 19, (15), 3712-3716.
123. Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M., Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature* **2000**, 404, (6779), 746-748.
124. Boal, A. K.; Gray, M.; Ilhan, F.; Clavier, G. M.; Kapitzky, L.; Rotello, V. M., Bricks and mortar self-assembly of nanoparticles. *Tetrahedron* **2002**, 58, (4), 765-770.
125. Drechsler, U.; Erdogan, B.; Rotello, V. M., Nanoparticles: Scaffolds for molecular recognition. *Chem-Eur. J.* **2004**, 10, (22), 5570-5579.
126. Fang, H. J.; Wang, S.; Xiao, S. Q.; Yang, J. L.; Li, Y. L.; Shi, Z. Q.; Li, H. M.; Liu, H. B.; Xiao, S. X.; Zhu, D. B., Three-point hydrogen bonding assembly between a conjugated PPV and a functionalized fullerene. *Chem. Mater.* **2003**, 15, (8), 1593-1597.
127. Huang, C. H.; McClenaghan, N. D.; Kuhn, A.; Hofstraat, J. W.; Bassani, D. M., Enhanced photovoltaic response in hydrogen-bonded all-organic devices. *Org. Lett.* **2005**, 7, (16), 3409-3412.



# CHAPITRE II

## SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSANTS DES MATERIAUX HYBRIDES

---

<b>II-1 Introduction .....</b>	<b>p55</b>
--------------------------------	------------

<b>II-2 Synthèse et caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine) hexylthiophène) .....</b>	<b>p55</b>
---	------------

II-2-1 Stratégie de synthèse .....	p55
II-2-2 Synthèse du 3-(6-bromohexyl)thiophène .....	p57
II-2-3 Préparation des monomères .....	p58
II-2-4 Préparation du polymère précurseur - poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène).....	p58
II-2-5 Analyse des masses molaires du polymère précurseur .....	p60
II-2-6 Etudes spectroscopiques du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène).....	p62
II-2-7 Préparation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) par post- fonctionnalisation .....	p65
II-2-8 Caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) .....	p67
II-2-9 Conclusion.....	p74

<b>II-3 Préparation et caractérisation des nanocristaux de CdSe fonctionnalisés avec le 1-(6-mercaptohexyl)thymine .....</b>	<b>p75</b>
--	------------

II-3-1 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe .....	p75
II-3-2 Synthèse du ligand.....	p79
II-3-3 Fonctionnalisation des nanocristaux par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine .....	p80
II-3-4 Caractérisation des nanocristaux fonctionnalisés .....	p83
II-3-5 Conclusion.....	p90

<b>II-4 Partie expérimentale .....</b>	<b>p91</b>
--	------------

II-4-1 Appareillage .....	p91
II-4-2 Synthèse du polymère .....	p91
II-4-3 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe .....	p94
II-4-4 Synthèse du ligand.....	p95
II-4-5 Echange du ligand.....	p96

<b>II-5 Bibliographie .....</b>	<b>p97</b>
---------------------------------	------------





## II-1 Introduction

Les hybrides moléculaires étudiés dans le cadre de cette recherche sont constitués de deux composants : un poly(3-hexylthiophène) fonctionnalisé par des groupements diaminopyrimidine (DAP) et des nanocristaux de CdSe fonctionnalisés à leur surface par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine (MHT). La formation de l'hybride devrait avoir lieu grâce à la reconnaissance moléculaire entre ces deux groupements fonctionnels.

Ce chapitre est dédié à la synthèse de ces deux composants et à leurs caractérisations physico-chimiques. Dans le cas du polymère, le groupement diaminopyrimidine est introduit par post-fonctionnalisation d'un polymère précurseur, tandis que les nanocristaux sont fonctionnalisés par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine au moyen d'une réaction d'échange de ligands. Les deux composants sont ensuite analysés par les techniques de spectroscopie RMN, IR, UV-vis et PL. Leurs propriétés redox sont étudiées par électrochimie et spectroélectrochimie UV-vis-PIR et Raman.

## II-2 Synthèse et caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène)

### II-2-1 Stratégie de synthèse

La stratégie développée pour la synthèse d'un dérivé du poly(3-hexylthiophène), comportant des fonctions de reconnaissance, est le résultat d'un certain nombre de contraintes et d'exigences.

Premièrement, la structure de la chaîne principale doit être très régulière, ou plus exactement les noyaux 2,5-thienylènes doivent être couplés selon un enchaînement TQ-TQ (régiorégularité). Cette condition est particulièrement importante en vue d'applications dans le domaine de l'électronique organique. En effet, le degré de régiorégularité influence fortement la mobilité des porteurs de charge - paramètre crucial pour la plupart des applications utilisant des poly(thiophènes)<sup>1</sup>.

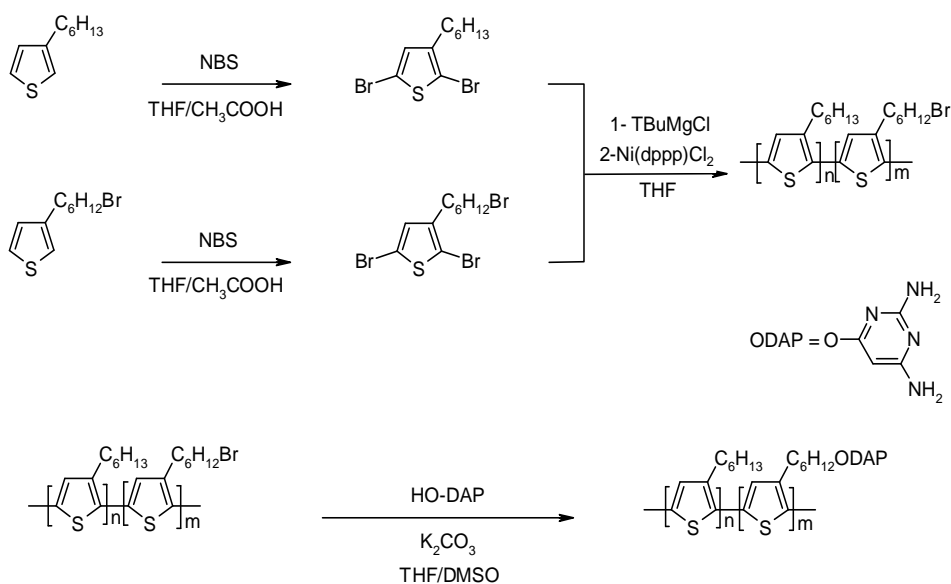
Deuxièmement, des publications récentes montrent que pour les transistors organiques à effet de champ aussi bien que pour les cellules photovoltaïques de type hétérojonction en volume, la mobilité des porteurs de charge est également très dépendante des masses molaires du polymère utilisé<sup>2-5</sup>. Pour ces deux raisons, la polymérisation employée dans le cadre de cette étude devra permettre l'obtention d'un polymère de hautes masses molaires. Troisièmement, le polymère synthétisé doit être soluble pour permettre une mise en œuvre aisée. Bien que les poly(alkylthiophènes) possédant de longs substituants alkyles soient solubles dans de nombreux solvants, leurs dérivés contenant des groupements impliqués dans des processus de reconnaissance moléculaire (ex : uracile, diaminopyrimidine, diaminotriazine) sont plus difficiles à solubiliser même lorsqu'ils sont séparés de la chaîne principale par un espaceur alkyle<sup>6</sup>.

Enfin l'introduction des fonctions de reconnaissance ne doit pas modifier les propriétés électroniques du polymère. Ceci peut être atteint si ces groupements sont séparés de la chaîne conjuguée par un espaceur alkyle et si leur nombre est significativement bas vis-à-vis des substituants alkyles.

La stratégie de synthèse mise en place dans le cadre de cette étude repose donc sur la synthèse d'un copolymère précurseur à base de 3-hexylthiophène et de 3-(6-bromohexyl)thiophène dont les taux dans la chaîne polymère sont ajustables par le ratio de monomères utilisés pendant la copolymérisation. L'introduction des motifs de reconnaissance se fera ensuite par substitution des bromes en une (ou plusieurs) étape(s) de post-fonctionnalisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène) (P3(HT-co-BrHT)). Cette voie évite ainsi la polymérisation d'un monomère pré-fonctionnalisé. En effet, bien que la polymérisation d'un dimère contenant le motif alkoxydiaminopyrimidine soit possible, le polymère résultant est difficile à solubiliser et présente des longueurs de conjugaison relativement faibles<sup>7</sup>.

La méthode de synthèse sélectionnée pour la préparation du polymère précurseur P3(HT-co-BrHT), est la métathèse de Grignard (abréviation: GRIM) initialement développée par McCullough et ses collaborateurs<sup>8</sup>. Cette procédure nécessite dans un premier temps la synthèse du 3-bromohexylthiophène (**BrHT**), le 3-hexylthiophène (**HT**) étant commercial. Dans un second temps, le (**HT**) et le (**BrHT**) sont dibromés en position 2 et 5 du noyau thiophène. Ils sont ensuite transformés en réactifs de Grignard par réaction avec le chlorure de tertio-butyle magnésium (métathèse de Grignard) avant d'être polycondensés par une réaction de couplage croisé de Kumada<sup>9</sup>.

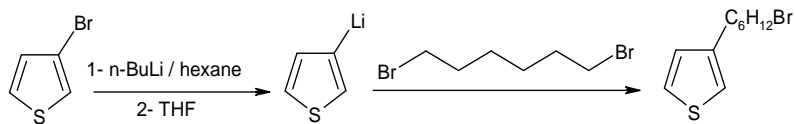
Enfin le groupement diaminopyrimidine est introduit sur le polymère précurseur dans une étape de post-fonctionnalisation (Schéma 2-1). Chacune de ces étapes est décrite dans le paragraphe suivant.



**Schéma 2-1:** Etapes de la préparation du polymère précurseur le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène) et de sa fonctionnalisation par des groupements oxy-diaminopyrimidine.

## II-2-2 Synthèse du 3-(6-bromohexyl)thiophène

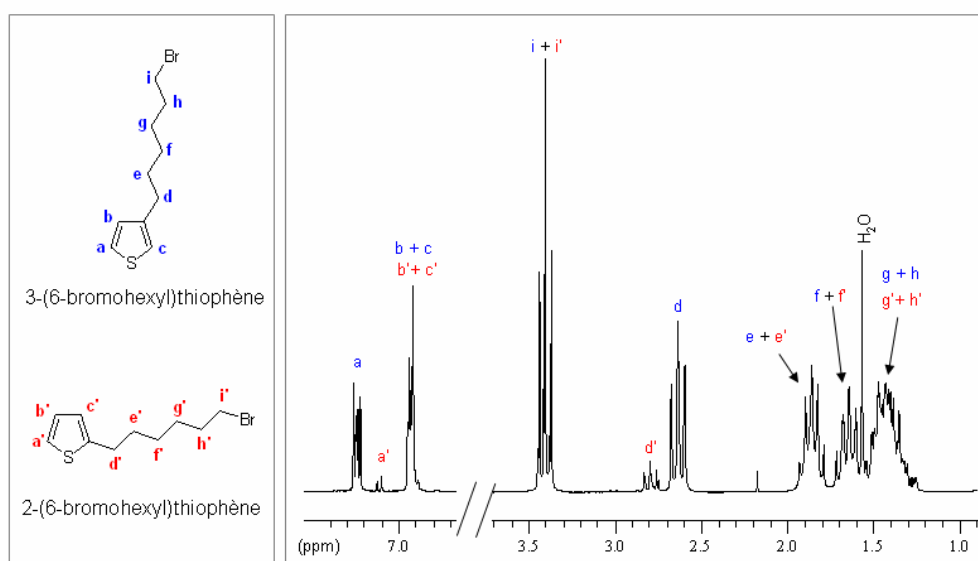
Ce monomère a été synthétisé selon le protocole légèrement modifié de Zhai *et al.*<sup>10</sup> (Schéma 2-2).



**Schéma 2-2:** synthèse du 3-(6-bromohexyl)thiophène à partir du 3-bromothiophène.

La réaction du 3-bromothiophène avec du n-butyllithium dans l'hexane anhydre à  $-40^{\circ}\text{C}$  est très lente en solvant hydrocarboné<sup>11</sup>. La formation du 3-lithiothiophène n'est observée qu'après l'ajout d'une petite quantité de THF (THF : hexane = 1 :6 v/v) entraînant la formation d'un précipité blanc, les composés aromatiques métallés par le lithium sont connus pour être peu solubles en solvants hydrocarbonés. Le produit formé est stable dans l'hexane et peut être réchauffé jusqu'à température ambiante<sup>11</sup>. L'étape suivante nécessite un excès de 1,6-dibromohexane (*ca.* 10 équivalent par rapport au 3-bromothiophène). Afin de maximiser le rendement de cette réaction il est préférable d'ajouter la suspension de lithiothiophène (dans l'hexane) sur le 1,6-dibromohexane en une seule portion et à température ambiante.

Cependant, en plus du 3-(6-bromohexyl)thiophène, on obtient également un isomère de position, le 2-(6-bromohexyl)thiophène. Cet isomère est clairement identifiable sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 2-1) par la présence du triplet à 2,79 ppm, dont on estime le taux à 10% au vu de l'intégration des pics. Ce monomère qui n'a pas pu être séparé du 3-(6-bromohexyl)thiophène peut ensuite devenir un agent de terminaison au cours de la polymérisation et, par conséquent, diminuer le degré de polymérisation en nombre ( $\text{DP}_n$ ) du polymère obtenu. Ce point sera discuté dans le paragraphe II-2-5.

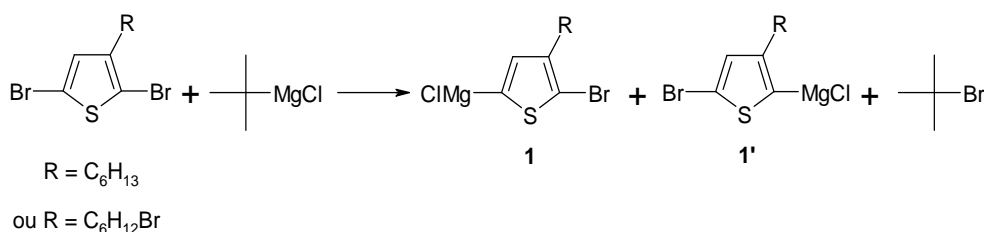


**Figure 2-1 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  partiel (dans  $\text{CDCl}_3$ ) du 3-(6-bromohexyl)thiophène comportant l'isomère de position le 2-(6-bromohexyl)thiophène.

### II-2-3 Préparation des monomères

Les dérivés dibromés des 3-bromohexylthiophène (**BrHT**) et 3-hexylthiophène (**HT**), pour les nommer le 2,5-dibromo-3-(6-bromohexylthiophène) (**DiBr(BrHT)**) et le 2,5-dibromo-3-(hexylthiophène) (**DiBrHT**), peuvent être obtenus par réaction avec le N-bromosuccinimide (agent de bromation) en milieu THF/acide acétique (1 : 1) avec un bon rendement<sup>12</sup>.

Dans l'étape suivante, le **diBrHT** et le **diBr(BrHT)** sont convertis en réactifs de Grignard au cours de la réaction de métathèse avec le chlorure de tertio-butyle magnésium (Schéma 2-3).



**Schéma 2-3** : Préparation des réactifs de Grignard par réaction avec le chlorure de tertio-butyle magnésium.

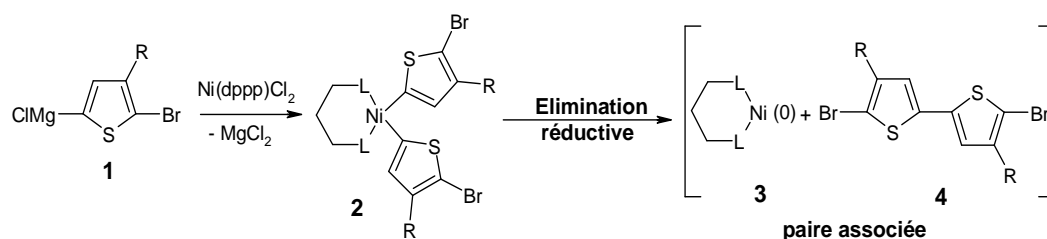
Les isomères **1** et **1'** sont obtenus dans un rapport pouvant aller de 85 :15 à 75 :25 en fonction de la température à laquelle est réalisé l'échange (plus la température est basse plus le rapport **1** : **1'** est grand<sup>13</sup>. Iovu *et al.*<sup>13</sup> ont montré que seul le monomère **1** est ensuite incorporé au polymère, **1'** n'étant pas consommé au cours de la réaction de formation du polymère. La condensation de **1** conduit à la formation d'un polymère dont la structure de chaîne est régiorégulière (TQ-TQ > 98%).

### II-2-4 Préparation du polymère précurseur - poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène) (P3(HT-co-BrHT))

La copolymérisation est amorcée par l'ajout du catalyseur, le Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dppp = diphenylphosphinopropane), au mélange des deux co-monomères chauffés à reflux. Typiquement, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant 2 heures. Le polymère est ensuite précipité dans du méthanol.

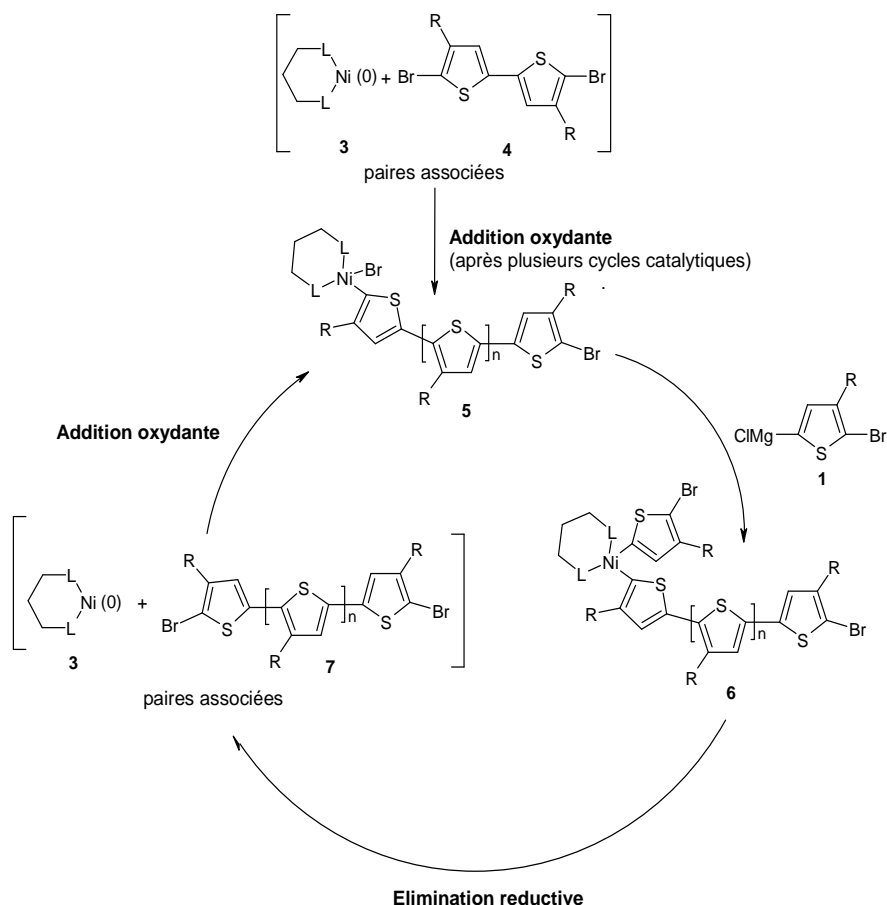
La copolymérisation des deux composés Grignard est basée sur un mécanisme de couplage croisé (anglais : « cross coupling ») de Kumada catalysé par un métal de transition, ici le Ni(II). Elle implique un cycle catalytique en trois étapes : addition oxydante, transmétallation et élimination réductive.

Du point de vue du mécanisme réactionnel (Schéma 2-4), le monomère 2-bromo-5-chloromagnésium-3-alkylthiophène (**1**) va dans un premier temps réagir avec Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> pour donner un composé bis(organo)Nickel (**2**). Ce dernier va ensuite subir une élimination réductive pour former une paire associée de 1,3-(dppp)Ni(0) (**3**) avec le 5,5'-dibromo-bithienyl (**4**).



**Schéma 2-4 :** Première étape du cycle catalytique conduisant à la formation d'une paire associée constituée d'un dimère et du catalyseur à l'état d'oxydation Ni(0)<sup>13</sup>.

Le dimère formé va ensuite rapidement s'additionner sur le Ni(0) dans une étape d'oxydation conduisant à la formation d'un nouveau composé organonickel (II) (**5**). La croissance de la chaîne polymère se fait ensuite par l'insertion d'un monomère (**1**) par cycle, le motif Ni(dppp) restant en bout de chaîne (Schéma 2-5). La polymérisation d'alkylthiophènes selon ce mécanisme catalytique génère donc un défaut de régiorégularité dû à un motif Q-Q à l'initiation de la chaîne, mais conduit ensuite à une chaîne hautement régiorégulière.



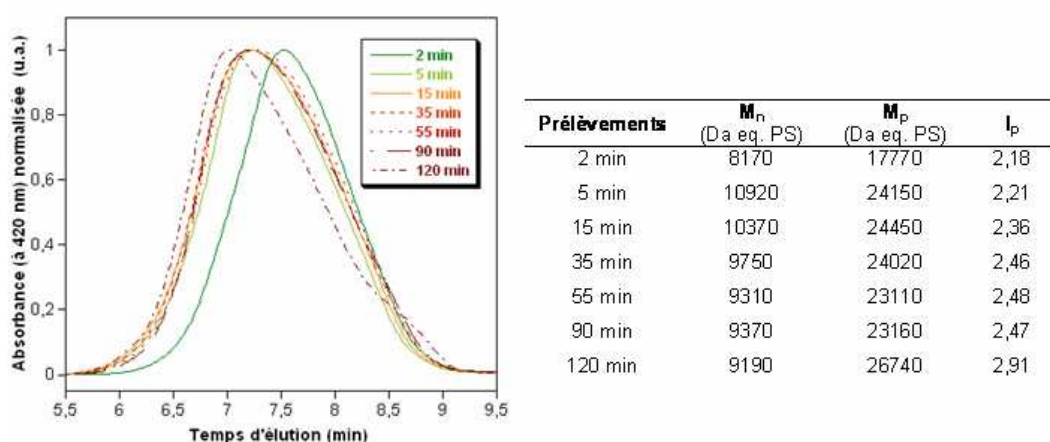
**Schéma 2-5:** Cycle catalytique de croissance des chaînes<sup>13</sup>.

L'avantage de l'utilisation de la métathèse de Grignard est la possibilité d'effectuer la polymérisation à température ambiante ou à reflux, jusqu'alors les synthèses de PATs RR par couplage croisé et catalysées par des métaux de transition devaient se faire à des températures cryogéniques<sup>14</sup>.

## II-2-5 Analyse des masses molaires du polymère précurseur

Afin d'étudier l'évolution des paramètres moléculaires ( $M_n$  et  $I_p$ ) en fonction du temps de réaction, des prélèvements ont été effectués à 2 min, 5 min, 15 min, 35 min, 90 min et 120 min après l'introduction du catalyseur. Ces fractions sont précipitées dans une petite quantité de méthanol, lavées au méthanol et analysées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

L'analyse des masses molaires est effectuée en utilisant des standards poly(styrènes), les résultats sont présentés dans la Figure 2-2. En général, ces valeurs sont surestimées par rapport aux mesures effectuées par MALDI-SM<sup>15</sup>. La SEC permet néanmoins de suivre la tendance de l'évolution des masses molaires au cours de la polymérisation.



**Figure 2-2 :** Eluogrammes des prélèvements effectués au cours de la polymérisation et récapitulatifs des paramètres moléculaires (tableau).

D'après les résultats de la SEC, on constate que les masses molaires dépendent très peu du temps de réaction,  $M_n$  varie entre 8170 et 10920 g/mol, l'écart ne dépassant pas 20%. L'indice de polydispersité  $I_p$  augmente de manière monotone avec l'avancement de la polymérisation. Les chaînes de hautes masses molaires sont formées très rapidement (dans les 15 premières minutes). On assiste ensuite à la croissance des petites chaînes à mesure que le temps avance puisque le  $M_n$  diminue légèrement alors que le  $M_p$  augmente indiquant une polydispersité croissante du polymère. En fin de réaction, une nouvelle population de faibles masses apparaît sur l'élugramme (Figure 2-2), ce qui confirme le fait que les grandes chaînes ont arrêté leur croissance au profit des petites. Ceci est typique des mécanismes de polymérisation en chaîne. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour l'homopolymérisation du 3-hexylthiophène par Sheina *et al.* par la méthode GRIM<sup>16</sup>.

Dans le paragraphe II-2-2, la présence de l'isomère de position 2-(6-bromohexyl)thiophène avait été évoqué en tant qu'agent de terminaison potentiel de la polymérisation. Pour vérifier cette hypothèse, une homopolymérisation de HT a été réalisée pour un taux de catalyseur similaire à celle du copolymère à savoir 0,5 mol de Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> pour 100 moles de monomères. Les valeurs de  $M_n$  et  $M_p$  obtenues tendent à corroborer cette hypothèse puisqu'elles sont légèrement supérieures dans le cas de l'homopolymère (cf Tableau 2-1).

Néanmoins, ces résultats montrent que la présence de l'isomère de position indésirable influence relativement peu les valeurs des masses molaires.

		P3HT	P3(HT-co-BrHT)	P3(HT-co-BrHT)
Paramètres de la synthèse	$n_{HT}$ (mmol)	6,14	4,9	8,7
	$n_{BrHT}$ (mmol)	/	0,97	2,89
	HT : BrHT	/	5 : 1	3 : 1
	$C_{monomères}$ (M)	0,123	0,154	0,29
	$n_{Ni}$ (mol)	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,57 \cdot 10^{-5}$
	Ni (mol%)	0,51	0,41	0,48
Masses molaires par SEC	$M_n$ (g/mol)	10420	9190	9160
	$M_w$ (g/mol)	24960	26740	23530
	$I_p$	2,4	2,9	2,6
	$DP_n$	63	52	52
RMN	HT : BrHT dans le copolymère	/	6 : 1	6 : 1

**Tableau 2-1** : Comparatif des conditions expérimentales et des valeurs des masses molaires obtenues pour un homopolymère de P3HT et deux copolymères de P3(HT-co-BrHT).

A la fin de la polymérisation, on se retrouve donc avec un copolymère de relativement grande polydispersité, celle-ci peut alors être réduite par un fractionnement basé sur des extractions sélectives en masse<sup>17</sup>.

Pour cela, le polymère est précipité dans du méthanol, et lavé plusieurs fois avec du méthanol propre. La poudre obtenue est ensuite séchée sous vide primaire et broyée finement avant d'être introduite dans une cartouche de cellulose placée sur un appareil de Soxhlet. L'extraction des fractions de polydispersité réduite se fait sous reflux grâce à une séquence de solvants utilisés classiquement pour les poly(alkylthiophènes)<sup>17</sup>, dans l'ordre : acétone, hexane, dichlorométhane, tétrahydrofurane et chloroforme.

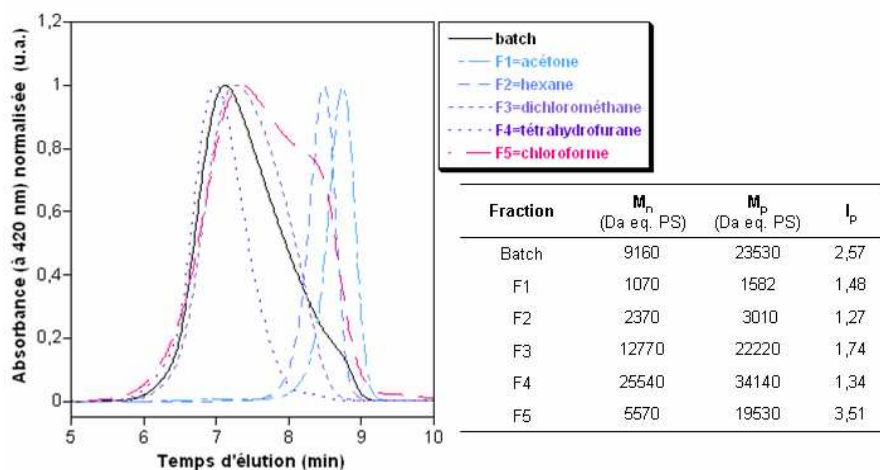
Les oligomères sont extraits par l'acétone et l'hexane, les plus longues chaînes sont extraites par le THF et le chloroforme, le dichlorométhane permet de récupérer les chaînes de taille intermédiaires<sup>15</sup>. Cette séquence est précédée d'une extraction à chaud au méthanol afin d'enlever toute trace de catalyseur et les monomères qui n'ont pas réagi.

Les fractions recueillies ont également été analysées par SEC, les résultats donnés dans la Figure 2-3 ont été obtenus pour un polymère dont le rapport de motifs BrHT : HT est de 1 : 6.

Les résultats SEC montrent que le fractionnement a bien permis de trier en taille les chaînes de polymère et d'obtenir des fractions de polydispersité réduite. Classiquement la dernière extraction conduit à une fraction de plus grande polydispersité. Ceci peut s'expliquer par la difficulté de pénétration des solvants au cœur des grains de polymère conduisant ainsi à une extraction incomplète. Ces résidus non extraits sont ensuite solubilisés par le dernier solvant utilisé.

Pour la post-fonctionnalisation seule la fraction extraite par le dichlorométhane ( $M_n = 12800$  g/mol ;  $I_p = 1,74$ ), qui est la fraction la plus abondante, sera utilisée.



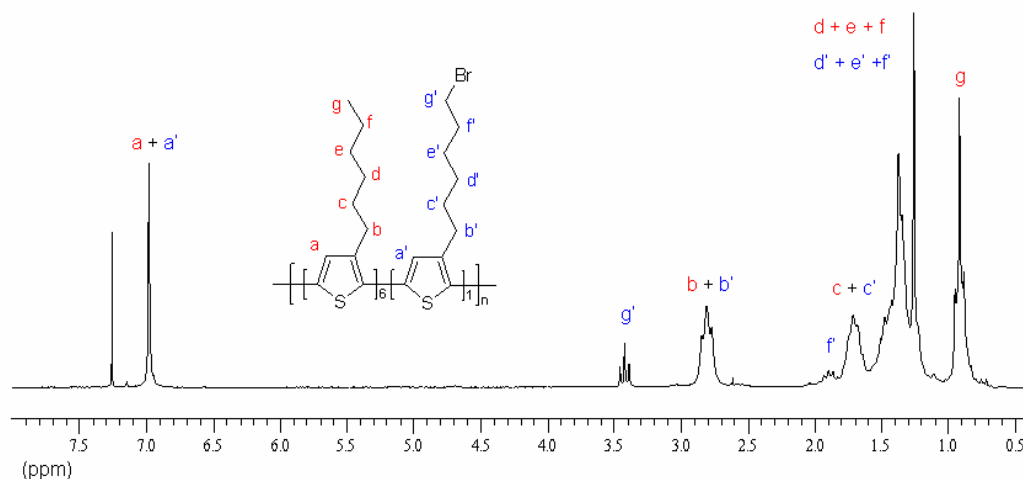


**Figure 2-3 :** Eluogrammes des fractions issues du fractionnement du copolymère P3(HT-co-BrHT) (6 :1) et valeurs des masses molaires correspondantes.

## II-2-6 Etudes spectroscopiques du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromo-hexyl)thiophène)

### Spectroscopie RMN

La composition du P3(HT-co-BrHT) a été étudiée par RMN, le spectre RMN  $^1\text{H}$  ainsi que l'attribution des pics sont présentés Figure 2-4.



**Figure 2-4 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) du P3(HT-co-BrHT).

De ce spectre, plusieurs informations peuvent être déduites. La première concerne la régiorégularité du copolymère, la position du singulet correspondant au seul proton du noyau thiophène à 6,98 ppm est caractéristique de l'enchaînement TQ-TQ des polyalkylthiophènes régioréguliers<sup>18</sup>, l'absence de pics satellites correspondants aux autres triades QQ-TQ (7,00 ppm), TQ-TT (7,02 ppm) et QQ-TT (7,05 ppm) confirme le haut degré de régiorégularité du copolymère<sup>18</sup>. La seconde concerne la composition du P3(HT-co-

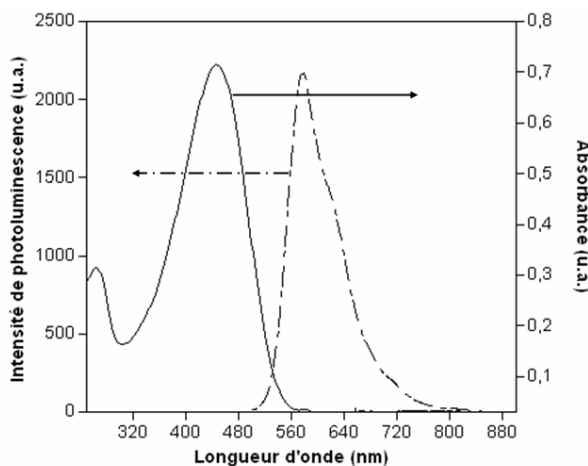
BrHT), plus exactement la proportion de motifs HT et BrHT intégrés dans les chaînes de polymère.

Le taux de BrHT est déterminé par le rapport entre l'intégrale du signal (triplet) à 3,43 ppm correspondant au méthylène en alpha du brome et l'intégrale du signal (triplet) à 2,80 ppm correspondant aux méthylènes en alpha du noyau thiophène.

Trois synthèses de P3(HT-co-BrHT) ont été réalisées, pour deux d'entre elles le rapport initial des monomères HT : BrHT a été fixé à 3 :1, pour la troisième, il était de 5 :1 (Tableau 2-1). L'analyse des spectres RMN révèle que, dans les trois cas, le taux de BrHT intégré est le même, à savoir 1 pour 6 motifs HT, l'analyse élémentaire confirme ces valeurs (voir partie expérimentale II-4). Ces résultats indiquent que dans ces conditions de polymérisation, le composé Grignard du diBr(BrHT) est moins réactif que le composé correspondant du HT. Des études de la cinétique de polymérisation sont nécessaires pour la compréhension de ces différences de réactivité, ce qui dépasse le cadre de cette recherche. La RMN du carbone présente également les pics caractéristiques des deux motifs, en particulier 4 signaux dus au BrHT se rajoutent à ceux d'un P3HT classique : 33,92 ; 32,70 ; 28,60 et 27,97 ppm (voir partie expérimentale).

#### *Spectroscopies d'absorption – émission et IRTF.*

Le caractère régiorégulier du copolymère est également confirmé par l'allure du spectre d'absorption UV-Vis obtenu (Figure 2-5).

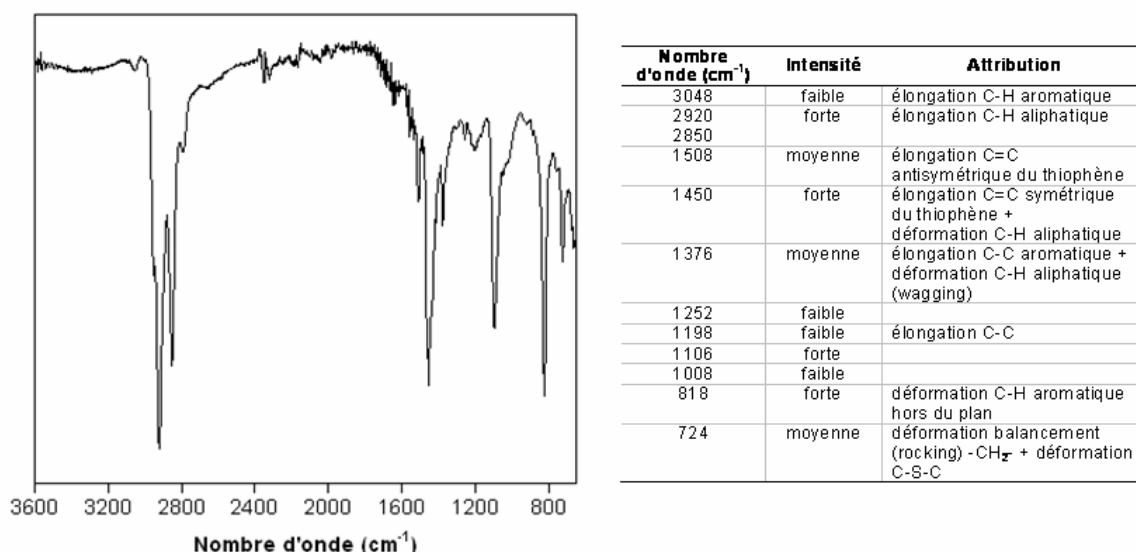


**Figure 2-5 :** Spectres d'absorption UV-vis et de photoluminescence ( $E_{exc}=450nm$ ) en solution dans le chloroforme du P3(HT-co-BrHT).

La longueur d'onde au maximum ( $\lambda_{max}$ ) de la transition  $\pi-\pi^*$  du motif 2,5-thienylène situé à 450 nm (en solution dans le chloroforme et à température ambiante) est similaire à celle trouvée pour un P3HT RR de masse molaire équivalente<sup>19</sup>. En effet, les poly(alkyl-thiophènes) régioréguliers ont une  $\lambda_{max}$  supérieure à leurs équivalents régioirréguliers de quelques dizaines de nanomètres<sup>18</sup>. Ceci peut s'expliquer par les torsions dans la chaîne induites par les défauts de régiorégularité qui vont, à masses molaires équivalentes, diminuer la longueur de conjugaison augmentant ainsi l'énergie de la transition  $\pi-\pi^*$ .

Le spectre d'émission du P3(HT-co-BrHT) (longueur d'onde excitatrice : 450 nm) montre la luminescence du polymère dont le maximum se situe à 577 nm ce qui correspond à un déplacement de Stokes de 127 nm (Figure 2-5).

Le spectre infrarouge réalisé pour un film de P3(HT-co-BrHT) ainsi que les attributions des bandes sont présentés Figure 2-6. Les nombres d'ondes trouvés sont typiques d'un P3HT régiorégulier. En particulier, les bandes à 3046, 1452 et 820  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des 3-alkylthiophènes substitués en position 2 et 5<sup>20</sup> et la position de la bande de déformation aromatique hors du plan à 820  $\text{cm}^{-1}$  est spécifique aux poly(alkylthiophènes) régioréguliers<sup>18</sup>.



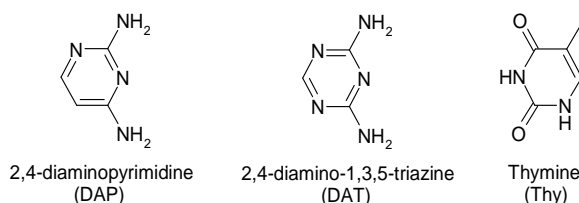
**Figure 2-6 :** Spectre infrarouge du P3(HT-co-BrHT) (6 :1) avec les attributions des bandes (tableau).

La présence du motif BrHT n'est pas visible sur le spectre. En principe, les halogénoalcane ne donnent lieu qu'à un seul groupe de fréquences associées à l'élongation de la liaison C-X<sup>21</sup>. Dans notre cas, pour le C-Br, ces vibrations sont attendues dans la région allant de 700 à 600  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre infrarouge du copolymère P3(HT-co-BrHT) présente bien une absorption à 660  $\text{cm}^{-1}$  mais cette bande se retrouve à l'identique dans le spectre IR du P3HT régiorégulier (non montré ici), on ne peut donc pas attribuer cette bande à la présence du motif BrHT.

## II-2-7 Préparation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) (P3(HT-co-ODAPHT)) par post-fonctionnalisation

Le copolymère P3(HT-co-BrHT) 6 :1 possède donc un certain nombre de groupements réactifs (Br) qui sont des sites potentiels de post-fonctionnalisation. Plusieurs groupements sont intéressants pour participer à des processus de reconnaissance moléculaire. Initialement l'idée était d'introduire le motif diaminotriazine (DAT) dont la structure DAD (Donneur-Accepteur-Donneur de liaison hydrogène) permet la reconnaissance du motif

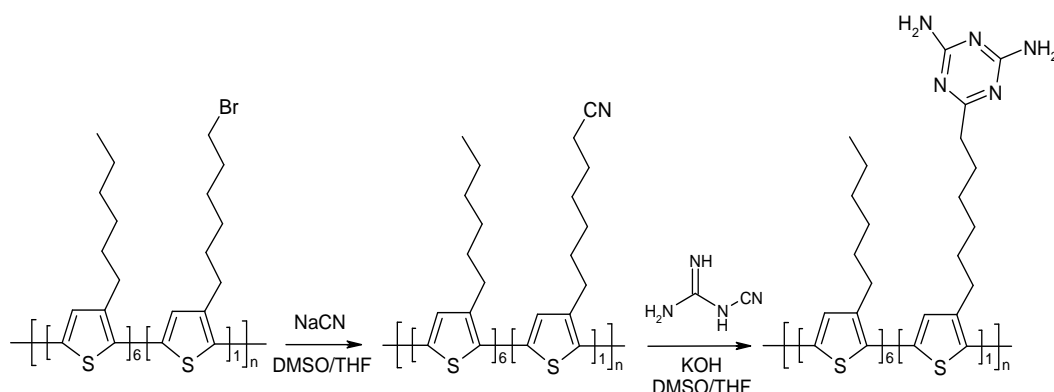
complémentaire ADA (Accepteur-Donneur-Accepteur) tel que la thymine ou les dérivés de l'uracile. Cependant les conditions expérimentales n'ont pas permis l'introduction de ce motif (ce point sera discuté plus bas). En revanche un analogue DAD, le groupement diaminopyrimidine (DAP), a pu être introduit sur le polymère. Les structures de ces motifs sont représentées Schéma 2-6.



**Schéma 2-6 :** Structure des motifs de reconnaissance à triple liaisons hydrogène.

#### *Tentative de post-fonctionnalisation avec la DAT*

L'introduction de la diaminotriazine sur le copolymère P3(HT-co-BrHT) nécessite 2 étapes de post-fonctionnalisation. Dans un premier temps, il s'agit de substituer les bromes par des groupements nitriles (substitution nucléophile) puis un second temps de condenser ces groupements nitriles sur le dicyandiamide pour former les cycles DATs (Schéma 2-7).



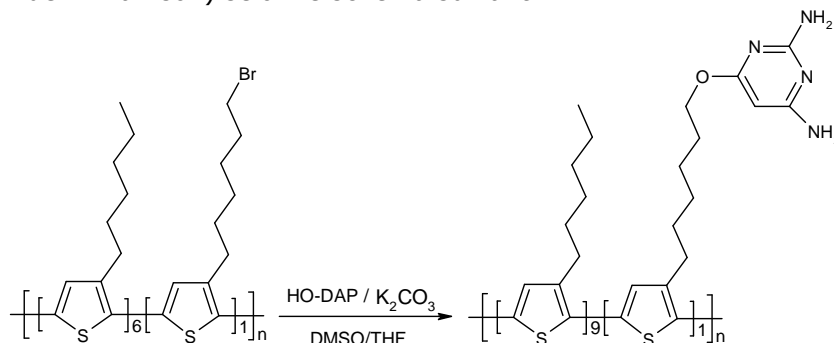
**Schéma 2-7 :** Description des deux étapes de post-fonctionnalisation permettant l'introduction du groupement DAT.

La difficulté de ce type de fonctionnalisation repose sur le choix des solvants. En effet la substitution nucléophile du brome par les ions cyanures ne peut se faire que dans un milieu dissociant du NaCN, c'est-à-dire en milieu polaire. Comme le THF seul ne suffit pas à solubiliser le NaCN, on utilise donc un co-solvant, ici le DMSO, afin que tous les réactifs soient solubilisés.

Dans ces conditions, il est possible de substituer les bromes par des groupements nitriles, le spectre RMN  $^1\text{H}$  indique que le signal dû au méthylène en alpha du brome à 3,43 ppm disparaît au profit d'un signal à 2,35 ppm attribuable aux protons du groupement méthylène en alpha du groupement nitrile. Dans l'étape de formation du cycle DAT, le DMSO est également nécessaire pour solubiliser les réactifs. Dans ces conditions nous ne sommes pas arrivés à introduire le cycle DAT au bout de la chaîne hexyle.

*Post-fonctionnalisation avec la DAP*

L'introduction de la DAP latéralement à la chaîne peut se faire en une seule étape par réaction de la 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (HO-DAP) en milieu basique avec les motifs BrHT (réaction de Williamson) selon le schéma suivant :



**Schéma 2-8** : Post-fonctionnalisation du P3(HT-co-BrHT) avec la 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine en une seule étape.

Comme pour la DAT, le point clé de la réaction de fonctionnalisation consiste à trouver le bon rapport DMSO/THF. Le polymère est d'abord dissous complètement dans un certain volume de THF, on ajoute ensuite la 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine et le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui ne sont pas solubles dans le THF. Le mélange est chauffé et le DMSO est ajouté goutte à goutte, jusqu'à ce que HO-DAP et le KOH soient dissous, ce qui est atteint lorsque le milieu est parfaitement transparent. D'une manière générale, on se place toujours à la limite de solubilité du polymère pour maximiser la proportion de DMSO. Par expérience, le choix du couple DMSO/THF semble être le meilleur, car des essais en milieu DMF/THF ou DMSO/CHCl<sub>3</sub> se sont révélés non concluants (fonctionnalisation incomplète).

Après la post-fonctionnalisation, du méthanol est ajouté dans le milieu précipitant ainsi le copolymère. Le mélange réactionnel est centrifugé et le polymère est lavé avec du méthanol dans le but d'enlever les réactifs non réagis. Le produit est ensuite stocké sous forme précipité mais non séché (on laisse toujours une petite quantité de méthanol). En effet, on a constaté qu'une fois séché totalement le copolymère devient insoluble, ce qui n'est pas surprenant car les motifs DAP ont tendance à former des liaisons hydrogènes inter-moléculaires<sup>22</sup>.

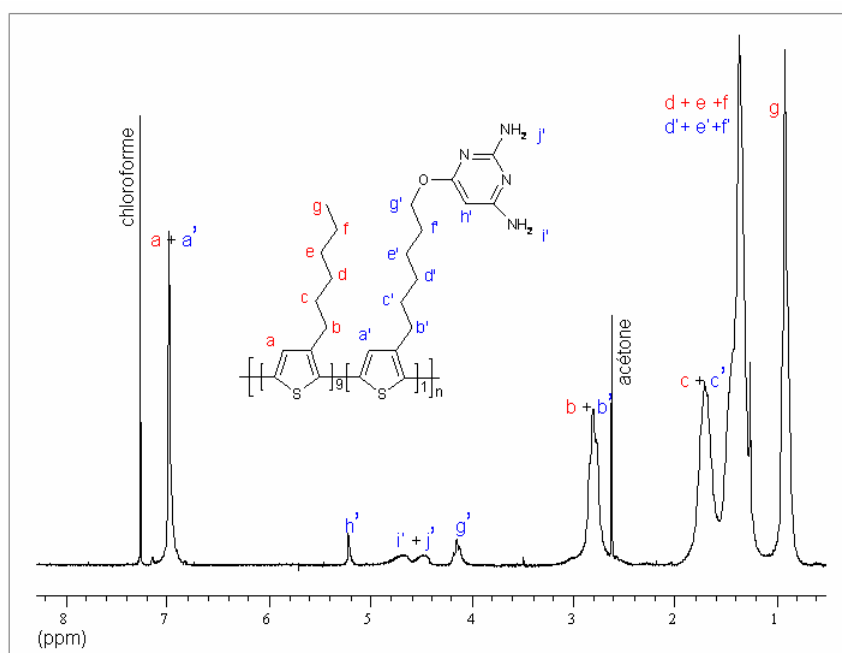
## II-2-8 Caractérisation du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine) hexylthiophène)

### Spectroscopie RMN et infrarouge

La fonctionnalisation du copolymère précurseur est mise en évidence par le spectre RMN  $^1\text{H}$  du P3(HT-co-ODAPHT) (Figure 2-7). Sur le spectre on constate la complète disparition des signaux correspondant aux groupements méthylènes en position alpha et beta du brome (3,43 ppm  $-\text{CH}_2-\text{Br}$  et 1,90 ppm  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ ). Ceci montre que la substitution est quantitative. D'autre part, de nouveaux signaux apparaissent dans la région 4-5,5 ppm : un triplet à 4,15 ppm correspondant aux méthylènes en alpha du motif ODAP, un singulet à 5,21 ppm dû aux protons aromatiques du cycle DAP et deux signaux élargis à 4,48 et 4,67 ppm correspondant aux amines sur le cycle DAP.

Cependant, en intégrant le triplet à 4,15 ppm (méthylènes en alpha du ODAP) et le triplet à 2,80 ppm (méthylènes en alpha du thiophène) on trouve un rapport HT : ODAPHT augmenté en comparaison avec le rapport HT : BrHT dans le P3(HT-co-BrHT). Désormais on a 9 motifs HT pour une seule fonction DAP (au lieu de 6 HT pour 1 BrHT dans le cas du polymère précurseur).

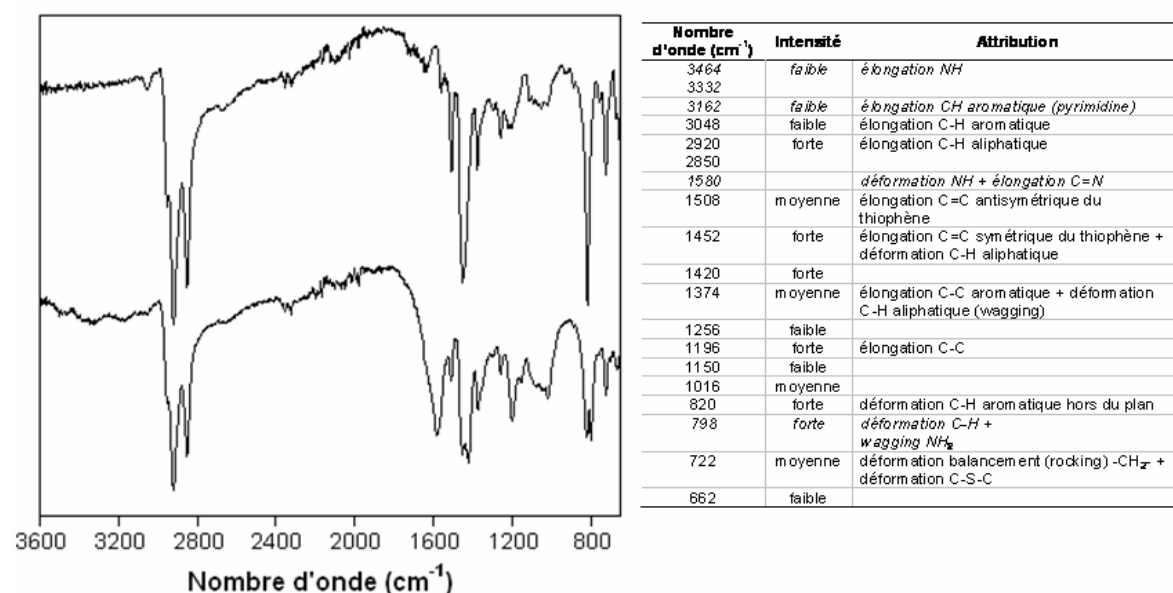
On a donc perdu des sites de fonctionnalisation au cours de l'étape d'introduction du groupement DAP, ce qui s'est vérifié au cours de toutes les post-fonctionnalisations effectuées. Puisque le copolymère précurseur est de nature statistique, on peut supposer que certaines chaînes de polymère possèdent plus de motif BrHT que la moyenne. De ce fait, ces chaînes une fois totalement fonctionnalisées avec ODAP, peuvent présenter une solubilité modifiée par rapport au copolymère précurseur.



**Figure 2-7** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère P3(HT-co-ODAPHT).

Bäuerle et Emge<sup>7</sup> ont polymérisé des dimères de thiophène-(acetyl-adenine-pentyl)-thiophène et thiophène-(uracil-pentyl)thiophène par voie électrochimique. Les copolymères obtenus étaient insolubles dans les solvants usuels des polythiophènes mais présentaient une solubilité partielle dans le DMSO. On peut donc supposer que les chaînes à plus grande teneur en ODAP peuvent présenter une solubilité modifiée par rapport au polymère précurseur et ont pu être éliminées au cours de la purification du polymère dans la phase méthanol/THF/DMSO.

Contrairement à la RMN  $^1\text{H}$ , le spectre  $^{13}\text{C}$  du P3(HT-co-ODAPHT) ne permet pas de révéler la présence des motifs ODAP, bien que les signaux du BrHT aient totalement disparu. On suppose que la quantité des groupements ODAP est trop faible pour la sensibilité de la RMN du  $^{13}\text{C}$ . Par contre, leur présence est identifiable sur le spectre infrarouge du copolymère (Figure 2-8). Les bandes de vibration dues aux groupements diaminopyrimidine sont clairement visibles sur ce spectre car il y a peu de recouvrement avec les bandes du P3(HT-co-BrHT).



**Figure 2-8 :** Spectre infrarouge du P3(HT-co-BrHT) (en haut) et du P3(HT-co-ODAPHT) (en bas). Dans le tableau : attribution des bandes du spectre infrarouge du P3(HT-co-ODAPHT) (en italique figurent les bandes caractéristiques du motif ODAP).

### Caractérisation électrochimiques et spectroélectrochimiques

Compte tenu de l'application potentielle du copolymère P3(HT-co-ODAPHT) en tant que composant donneur d'électrons dans la couche active de cellules solaires, il est important de vérifier dans quelle mesure l'introduction d'un groupement chimique tel qu'ODAP latéralement à la chaîne principale modifie ses propriétés électrochimiques. D'autre part, il est indispensable de déterminer le niveau HOMO et le gap du polymère fonctionnalisé. Pour cela, une série de techniques électrochimiques a été utilisée. Vu que les techniques électrochimiques sont phénoménologiques par nature, il est intéressant de les coupler avec des méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie UV-vis-PIR ou Raman. Ces

techniques spectroélectrochimiques sont utiles à la détermination des mécanismes des processus redox qui ont lieu dans le polymère fonctionnalisé.

### *Cyclovoltammétrie*

La cyclovoltammétrie est basée sur la variation linéaire du potentiel dans le temps. Dans un dispositif de cyclovoltammétrie, ce potentiel a pour valeur initiale  $E_0$  et augmente jusqu'à un potentiel de retour  $E_r$ , avant de revenir à sa valeur initiale (premier cycle). Plusieurs cycles peuvent être effectués, le courant dans le système étant enregistré pour un intervalle de potentiel donné. La cellule électrochimique est constituée de 3 électrodes (travail, contre-électrode et référence) et d'un électrolyte. L'électrode de référence dont le potentiel est constant sert de standard pour la mesure du potentiel de l'électrode de travail. Les réactions chimiques étudiées ont lieu à la surface de l'électrode de travail. Enfin, la contre-électrode est utilisée comme source d'électrons permettant le passage du courant entre le circuit externe et la cellule. L'électrolyte est le milieu à travers lequel le transport des charges peut avoir lieu sous forme de mouvements d'ions.

Les mesures effectuées dans le cadre de cette étude ont été réalisées sous atmosphère inerte (le dispositif électrochimique se trouve dans une boîte à gants), l'électrode de travail est en platine, la surface est un disque de 7 mm<sup>2</sup>, la contre-électrode est constituée d'un fil de platine et l'électrode de référence est une électrode Ag/Ag<sup>+</sup>, c'est-à-dire composée d'un fil d'argent dans une solution de AgNO<sub>3</sub> 0,1M dans l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN). Le potentiostat est un PAR-273, enfin l'électrolyte est une solution de tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans CH<sub>3</sub>CN. Au préalable à toute mesure, les composants de l'électrolyte, en particulier les solvants sont séchés et dégazés.

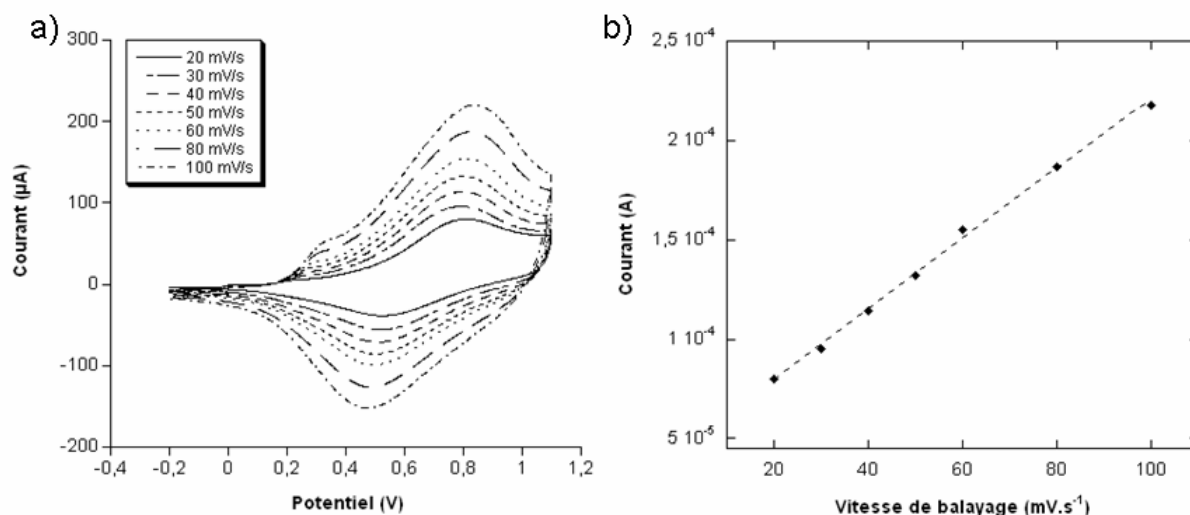
Comme nous l'avons évoqué plus haut, ces mesures vont nous permettre de déterminer la différence entre les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du composant étudié. Pour situer ce gap par rapport au niveau du vide, il faut, à la fin des mesures, ajouter un standard interne dont les niveaux énergétiques sont connus tel que le couple redox ferrocène/ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), avec une énergie absolue de -4,8 eV par rapport au vide<sup>23</sup>.

Un film mince de P3(HT-co-ODAPHT) est déposé sur l'électrode de travail par évaporation de gouttes de solution du polymère dans le chloroforme.

Le cyclovoltamogramme du P3(HT-co-ODAPHT) présente dans le sens des potentiels croissants deux vagues d'oxydation distinctes, la première peu intense à  $E_1=0,34V$  et la seconde plus intense à  $E_2=0,81V$  (Figure 2-9). L'allure de ces cyclovoltamogrammes est semblable à celle d'un P3HT RR de masses molaires similaires<sup>17</sup>, mais l'intensité du premier pic est plus faible dans le cas du P3(HT-co-ODAPHT).

Pour une valeur donnée de potentiel, le courant mesuré varie linéairement avec la vitesse de balayage (Figure 2-9 b). Ceci est caractéristique des processus électrochimiques impliquant des sites actifs immobilisés à l'électrode limités par le transfert de charge.





**Figure 2-9:** a) Cyclovoltammogrammes d'un film de P3(HT-co-ODAPHT) à différentes vitesses de balayage. b) Valeurs du courant à  $E = 0,81$  V en fonction de la vitesse de balayage.

Par le tracé de la tangente à la première vague d'oxydation et par son intersection avec la ligne de base, on détermine le potentiel au démarrage de l'oxydation  $E^{\text{ox}} = 0,19$  V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Si on prend le couple ferrocène/ferricinium comme référence pour le même système électrochimique, le potentiel du polymère devient  $E^{\text{ox}} = 0,11$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. On peut alors remonter à la valeur du niveau HOMO du polymère par rapport à l'énergie du vide par la relation suivante<sup>24</sup> :

$$E_{(eV)}^{\text{HOMO}} = -(E_{(eV)}^{\text{Fc/Fc}^+} + 4,8eV)$$

Ce qui dans notre cas nous donne  $E^{\text{HOMO}} = -4,91$  eV. L'énergie de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  relevée sur le spectre d'absorption UV-vis du polymère est de 2,45 eV ce qui nous donne une estimation du gap optique. Ce dernier permet de déduire le niveau LUMO du P3(HT-co-ODAPHT)  $E^{\text{LUMO}} = -2,46$  eV. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par Verilhac *et al.*<sup>19</sup>.

Ces résultats montrent que l'introduction du motif ODAP, à hauteur de 1 pour 9 motifs HT latéralement à la chaîne principale du polymère permet de conserver des propriétés électroniques proches de celles d'un P3HT RR de masses molaires semblables.

### Etudes spectroélectrochimiques

Les processus électrochimiques (dopage p et n) induisent des changements de la structure de bande des polymères conjugués créant de nouveaux niveaux énergétiques à l'intérieur du gap (Chapitre I, § I-1-5). Les transitions entre ces niveaux se situent dans la gamme d'énergie UV-vis-PIR. C'est pourquoi la spectroscopie UV-vis-PIR couplée à l'électrochimie est une technique pertinente pour l'étude de ces transitions.

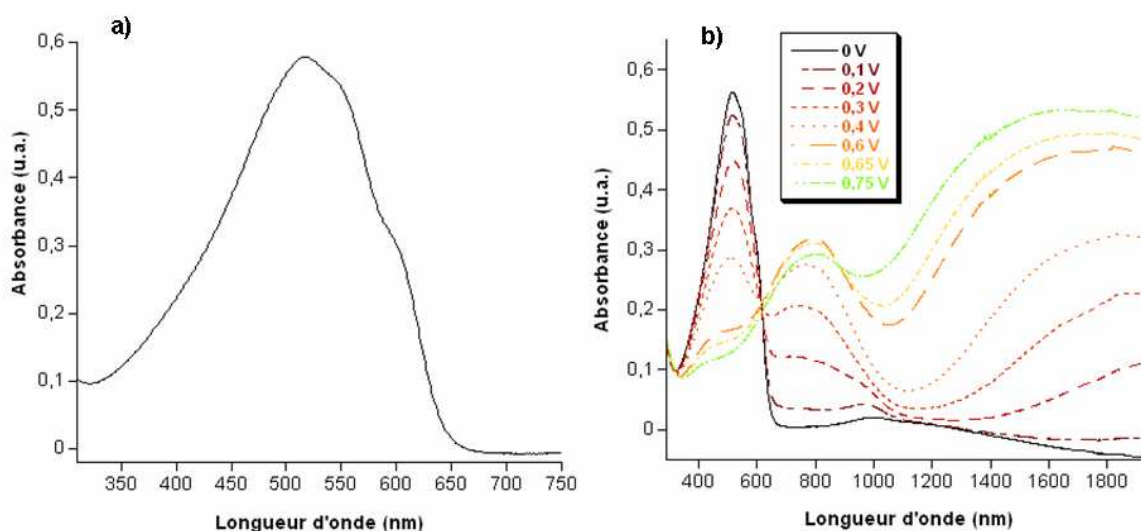
Le dopage électrochimique induit également des modifications des constantes de force des liaisons dans le polymère, ainsi que, dans certains cas, des changements de symétrie de la macromolécule. Toutes ces modifications donnent lieu à d'importants changements dans le

spectre vibrationnel du polymère conjugué. Pour cette raison, en plus des études UV-vis-PIR, nous avons effectué des mesures par spectroélectrochimie Raman.

### *Spectroélectrochimie UV-vis-PIR*

Ces mesures sont effectuées en collaboration avec Malgorzata Zagorska de l'Université Polytechnique de Varsovie. Les mesures sont réalisées de manière quasi-statique, le potentiel augmente de façon discrète. Pour chaque valeur de potentiel, le courant est mesuré et le spectre est enregistré lorsqu'il devient négligeable par rapport à son maximum. Dans ces conditions, le dopage maximum pour un potentiel donné est atteint. Le dispositif utilisé est similaire à celui de la cyclovoltammétrie à la différence près que l'électrode de travail est constituée d'oxyde d'indium et d'étain (ITO, Indium Tin Oxide). La forme de la cellule électrochimique est modifiée pour permettre son insertion dans un spectromètre, en l'occurrence un Carry 5000 (Varian) (gamme spectrale 280-3000 nm). Le polymère est déposé sur l'électrode sous forme de film mince à partir de solutions dans le chloroforme. Les mesures sont effectuées en partant de la forme réduite du polymère.

L'augmentation du potentiel de l'électrode de travail induit un dopage oxydant du polymère. Pour un potentiel appliqué nul, le spectre du polymère est caractéristique de l'état neutre, c'est-à-dire que l'on observe une bande d'absorption aux environs de 500 nm (Figure 2-10 a), correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  des noyaux 2,5-thienylènes conjugués. Cette bande présente une structure vibrationnelle. La position des transitions 0-0, 0-1 et 0-2, sont déterminées par l'analyse de la dérivée seconde ( $d^2A/d\lambda^2$ ), on les trouve ici à 602 nm, 562 nm et 516 nm. L'énergie de la transition 0-0 est inversement proportionnelle à la longueur de conjugaison. Sa position au dessus de 600 nm indique une longueur de conjugaison importante<sup>17</sup>.



**Figure 2-10 :** a) Spectre UV-vis d'un film de P3(HT-co-ODAPHT) pour un potentiel appliqué nul. b) Spectre UV-vis-PIR pour un film de P3(HT-co-ODAPHT) en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

Avec l'augmentation du potentiel de l'électrode de travail, la structure vibrationnelle devient de moins en moins prononcée, ce qui indique qu'on oxyde en premier les segments de chaîne de plus grande longueur de conjugaison. On observe simultanément le blanchiment de la transition  $\pi-\pi^*$  et l'apparition de deux bandes polaroniques (ou bipolaroniques) dans le proche infrarouge (environ 780 et 1650 nm) (Figure 2-10, b). La première manifestation du dopage est observée dès  $E = 0,1$  V, ce qui est 90 mV plus bas que le potentiel de début d'oxydation de la première vague observée en cyclovoltammétrie. Cet écart est attribué à la nature quasi-statique de la mesure.

La présence d'un point isobestique signale que seulement deux espèces optiquement actives sont présentes dans le système : la phase dopée et la non dopée et d'autre part que la quantité totale des espèces est constante. Ceci indique que le polymère ne se dégrade pas sous l'action du dopage.

De ces mesures on peut conclure que le comportement du polymère sous dopage oxydant est similaire à celui d'un P3HT RR, et que la présence du groupement DAP (pour le taux de 1 :9 en DAPHT : HT) latéralement à la chaîne principale ne perturbe pas les capacités du polymère à passer de son état semi-conducteur à celui de conducteur.

### *Spectroélectrochimie Raman*

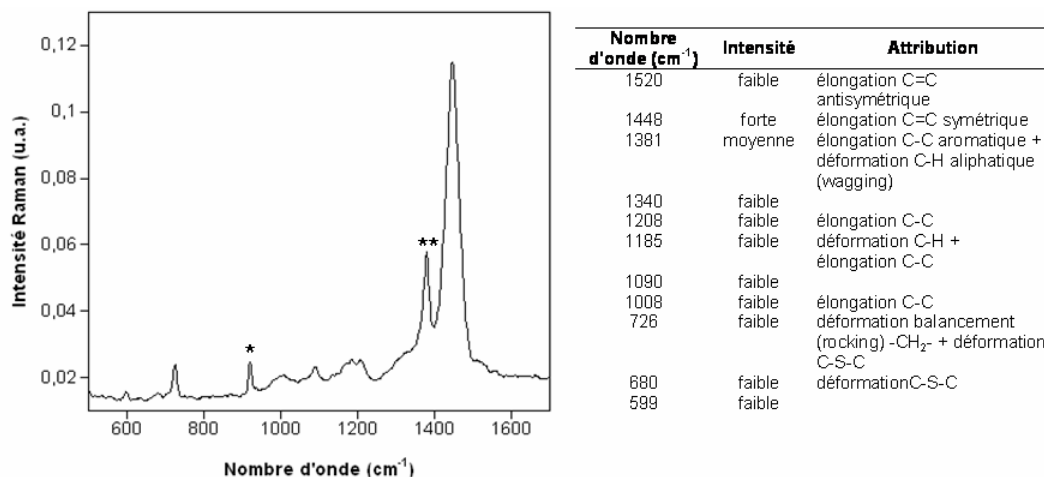
Les études de spectroélectrochimie Raman ont été effectuées en collaboration avec Serge Lefrant à l'Institut des Matériaux de Nantes. La forme de la cellule électrochimique est semblable à celle utilisée pour la spectroélectrochimie UV-vis-PIR ; en revanche l'électrode de travail est de nouveau en platine. Là encore, le polymère est déposé sous forme d'un film mince à partir de solutions de polymère dans le chloroforme.

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur la mesure du rayonnement diffusé par un échantillon après excitation par une source puissante et monochromatique (type laser). Une fraction des photons constituant la radiation excitatrice est réfléchi ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi ces photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que le rayon excitateur, c'est la diffusion de Rayleigh. Pour une fraction infime des photons diffusés, un changement de fréquence est observé, c'est la diffusion Raman. Lorsque la longueur d'onde d'excitation devient voisine de celle d'une transition électronique de la molécule sondée, l'intensité des bandes de vibration correspondant au chromophore peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur, c'est l'effet de résonance<sup>25</sup>.

Dans le cas des polymères conjugués, le choix de la longueur d'onde va déterminer le type d'espèces chimique que l'on va sonder. En effet, comme on l'a vu sur les spectres de spectroélectrochimie UV-vis-PIR (Figure 2-10), le polymère à l'état neutre présente des transitions optiques situées dans l'UV-vis, alors que lorsqu'on le dope de manière oxydante, la formation de polarons va se traduire par l'apparition de transitions situées dans le proche infrarouge. Les mesures réalisées ici ont été faites à une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm, ce qui devrait nous permettre d'observer les conséquences du dopage sur le

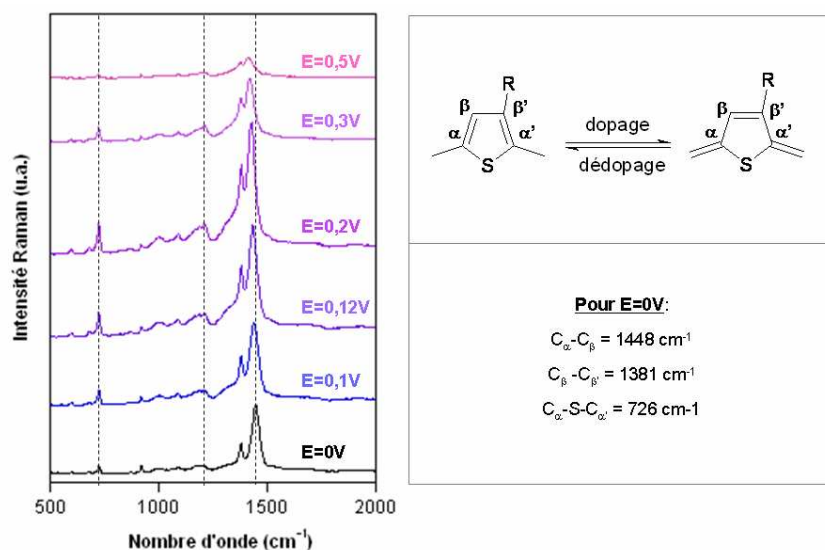
spectre Raman. Les études spectroélectrochimiques Raman sont également réalisées de manière quasi-statique.

Le spectre Raman du P3(HT-co-ODAPHT) a d'abord été enregistré pour un potentiel d'électrode nul (Figure 2-11). Ce spectre présente les bandes caractéristiques d'un P3HT RR, par contre les bandes caractéristiques des fonctions DAP ne sont pas visibles.



**Figure 2-11 :** Spectre Raman du P3(HT-co-ODAPHT) mesuré pour un potentiel appliqué à l'électrode nul (\* = acétonitrile ; \*\* = bande à 1381 cm<sup>-1</sup> contient la contribution de l'acétonitrile) et attribution des principales bandes (tableau)<sup>26</sup>.

La Figure 2-12 montre l'évolution du spectre Raman pour un potentiel croissant. A partir de E=0,1V, plusieurs manifestations du dopage sont visibles. Tout d'abord, la bande à 1448 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'élongation symétrique C=C (C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>) dans le noyau thiophène, se déplace vers les nombres d'onde plus bas avec l'augmentation du potentiel (jusqu'à 1412 cm<sup>-1</sup> pour E=0,5V).



**Figure 2-12 :** Spectres Raman partiels du P3(HT-co-ODAPHT) enregistrés pour des potentiels croissants, les axes en pointillés sur les spectres permet de visualiser l'évolution de pics caractéristiques à 1448, 1208 et 726 cm<sup>-1</sup> dont l'attribution est donnée dans les encadrés.

D'autre part, on observe simultanément que les bandes à  $1185\text{ cm}^{-1}$  et  $1208\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la déformation C-C ( $C_{\alpha}$ - $C_{\alpha'}$ ) intercycle, augmentent en intensité relativement aux autres bandes et subissent un léger déplacement hypsochromique. On peut également noter qu'à partir de  $E=0,3\text{V}$  l'intensité des toutes les bandes diminue. Ceci est surprenant sachant que les conditions de résonance s'améliorent avec l'augmentation du potentiel (comparer Figure 2-10 b et 2-12). L'origine de ce manque de résonance n'a pas été clarifiée.

Les modifications de la position des bandes pour des potentiels élevés est conforme aux processus de dopage du polymère. Il est admis qu'au cours du dopage p, en plus de la formation de polycarbocations, une redistribution des charges a lieu sur la chaîne principale du polymère faisant apparaître des segments de chaîne composés de structure quinonique<sup>27</sup>.

Enfin il faut souligner que le début du processus du dopage détecté par spectro-électrochimie Raman ( $E=0,1\text{V}$ ) est exactement le même que dans le cas des études par spectroélectrochimie UV-vis-PIR.

## II-2-9 Conclusion

La stratégie de synthèse par post-fonctionnalisation nous a permis de synthétiser un dérivé du poly(3-hexylthiophène) porteur de groupements ODAP latéralement à la chaîne principale. Cette méthode permet une fonctionnalisation quantitative du polymère précurseur le P3(HT-co-BrHT) et aboutit à un polymère soluble dans les solvants usuels des poly(alkylthiophènes). Néanmoins, la teneur en motif ODAP dans le polymère est limitée à 1 pour 9 motifs HT. Cette voie de synthèse ne permet donc pas d'obtenir des fractions plus riches en motif de reconnaissance répondant à nos exigences en matière de solubilité.

Ce P3(HT-co-ODAPHT) de composition 1:9 possède des propriétés électroniques semblables à celles d'un P3HT RR de masses molaires équivalentes, notamment le gap, la position du niveau HOMO et ses propriétés d'oxydoréduction. Son comportement vis-à-vis du dopage est très similaire au P3HT RR comme le montre les mesures de spectroélectrochimie UV-vis-PIR et Raman. L'ensemble des données physico-chimiques indique que le P3(HT-co-ODAPHT) synthétisé est utilisable dans les mêmes applications qu'un P3HT RR classique en particulier en tant que couche active de dispositifs photovoltaïques.

### II-3 Préparation et caractérisation des nanocristaux CdSe fonctionnalisés avec le 1-(6-mercaptohexyl)thymine

#### II-3-1 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe

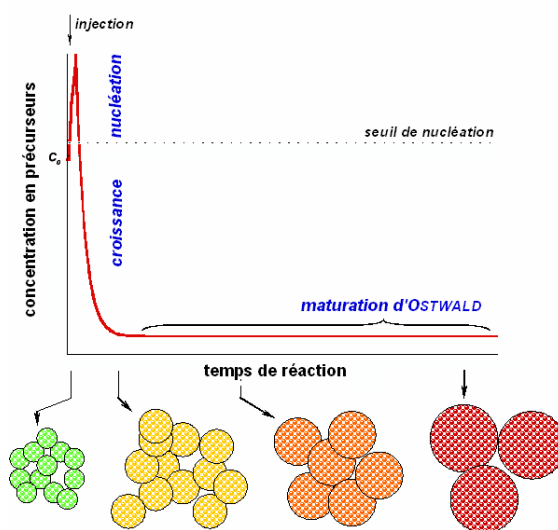
Le contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux de semi-conducteurs est crucial car leurs propriétés physico-chimiques sont fortement dépendantes de leurs dimensions grâce au phénomène de confinement quantique.

La première synthèse de nanocristaux de CdSe quasi-monodisperses a été réalisée par la méthode « organométallique » pour laquelle le précurseur de cadmium est le diméthylcadmium  $((CH_3)_2Cd)^{28}$ . La nature pyrophorique de ce composé a motivé une intensive recherche de nouveaux précurseurs moins réactifs dans les conditions ambiantes. Récemment, plusieurs précurseurs non organométalliques ont été employés tels que l'oxyde de cadmium ou des carboxylates de cadmium<sup>29,30</sup>.

La méthode de préparation utilisée dans le cadre de cette étude utilise cette nouvelle génération de procédures. Elle repose sur l'injection rapide du précurseur de sélénium dans une solution contenant le précurseur de cadmium à une température élevée.

#### Mécanisme de croissance

On peut distinguer plusieurs étapes dans la synthèse des nanocristaux (Figure 2-13).



**Figure 2-13** : Les étapes de la croissance des nanocristaux : nucléation des germes initiée par l'injection des précurseurs, croissance des germes s'accompagnant de la consommation des précurseurs et phase de maturation d'Ostwald<sup>31,32</sup>.

La première de ces étapes est la nucléation homogène. Elle est provoquée par l'augmentation soudaine de la concentration des précurseurs en solution au moment de

l'injection (sursaturation), ce qui permet au système de dépasser le seuil de nucléation et par conséquent de voir l'apparition des germes.

La formation de ces germes s'accompagne d'une consommation des précurseurs et donc d'une diminution de la concentration dans le milieu. Lorsque cette dernière passe en dessous du seuil de nucléation, la germination est stoppée. Les germes vont ensuite croître rapidement et de manière homogène entraînant la consommation des précurseurs. Lorsque leur concentration devient insuffisante pour permettre une croissance homogène des particules, le système passe dans une phase appelée « maturation d'Ostwald ». Durant cette période, les particules les plus petites dont l'énergie de surface est plus élevée, vont se dissoudre au profit de la croissance des plus grosses. Généralement, la maturation d'Ostwald conduit à des dispersions en taille assez larges ( $\approx 15\%$ ). Afin d'obtenir des nanocristaux monodisperses (dispersion  $< 10\%$ ), deux conditions doivent être respectées : la germination doit se faire dans une fenêtre de temps étroite et la réaction doit être arrêtée avant la phase de maturation d'Ostwald.

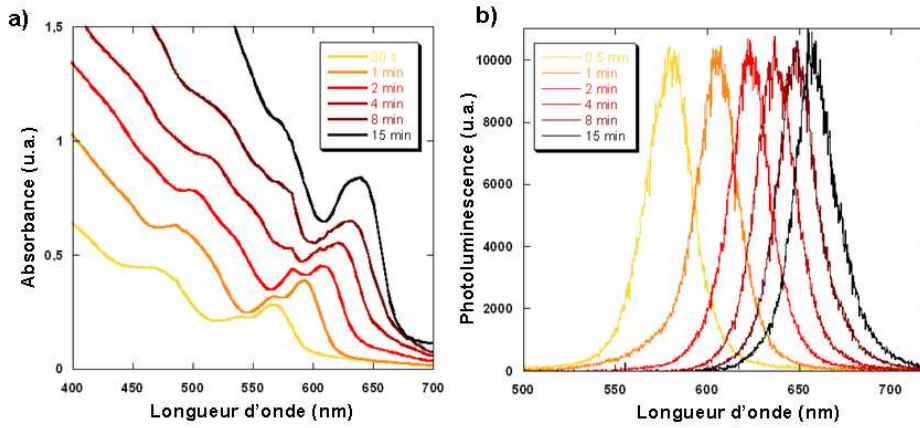
#### *Conditions de synthèse des nanocristaux de CdSe.*

Dans notre cas, le précurseur de cadmium ( $\text{CdO}$  ou stéarate de cadmium,  $\text{CdSt}_2$ ) est placé dans un solvant à haut point d'ébullition non coordinant (octadécène, ODE) auquel on ajoute de l'acide stéarique et de l'oleylamine (OA). L'acide stéarique joue ici le rôle de ligand/surfactant pour les nanocristaux. D'une manière générale ces molécules sont composées d'un groupement capable de coordonner le métal (ici la fonction carboxylate) et d'un groupement hydrophobe (une longue chaîne alkyle). Leur fonction est double : pendant la synthèse, à température élevée, ces molécules doivent s'adsorber et désorber rapidement de la surface des nanocristaux pour permettre la croissance et la stabilisation des particules, après la synthèse à température ambiante, elles passivent la surface des nanocristaux et évitent leur agrégation.

Au cours de cette étude, deux synthèses légèrement différentes ont été utilisées conduisant à deux tailles de nanocristaux. Ces deux synthèses ont été développées par Myriam Protière dans le cadre d'une thèse réalisée au sein du LEMOH<sup>33</sup>. La première synthèse utilise l'oxyde de cadmium comme précurseur, l'acide stéarique comme surfactant, l'oleylamine comme co-solvant et le sélénium dissous dans la trioctylphosphine comme précurseur de sélénium. Le rapport initial Cd : Se est de 1 : 5. Dans ces conditions, on obtient des nanocristaux de diamètre de 5 nm environ. La deuxième synthèse utilise le stéarate de cadmium comme précurseur et le rapport initial Cd : Se est de 2 : 1, on obtient des nanocristaux de taille légèrement plus grande, de 6 nm environ.

La synthèse se fait sous atmosphère inerte (flux d'argon), les réactifs (précurseurs de Cd, solvants et surfactants) sont dégazés sous vide primaire, et portés à la température de l'injection (250-300°C), le tout sous forte agitation. Lorsque le milieu est homogène et à température voulue, on injecte rapidement le précurseur de Se en une seule fois, ce qui correspond au temps zéro de la synthèse. Des prélèvements sont effectués au cours de la synthèse afin de suivre la croissance des nanocristaux. En effet, comme on l'a vu dans le

Chapitre I paragraphe I-2-3, les propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteurs varient avec leur taille, ce qui se traduit au niveau des spectres d'absorption UV-vis et de photoluminescence par un déplacement du pic excitonique et du pic de luminescence respectivement (Figure 2-14). Les échantillons sont analysés en solution dans le toluène ou le chloroforme.



**Figure 2-14 :** Spectres d'absorption UV-visible (a) et de photoluminescence (b) de prélèvements effectués au cours de la synthèse de nanocristaux de CdSe.

### Caractérisation des nanocristaux

Le spectre d'absorption UV-vis des nanocristaux permet de remonter à deux informations importantes : la taille des nanocristaux et leur concentration dans la dispersion analysée. Yu *et al.*<sup>34</sup> ont établi deux relations empiriques : la première exprimant le diamètre des particules en fonction de la position du pic excitonique, la seconde la valeur du coefficient d'absorption molaire en fonction du diamètre des nanocristaux. Par application de la loi de Beer-Lambert on peut ainsi évaluer la concentration des particules en solution (Cadre 2-1).

Estimation de la taille des nanocristaux en fonction de  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) au pic excitonique:

$$d(\text{nm}) = 1,6122 \cdot 10^9 \times \lambda_{\text{exc}}^4 - 2,6575 \cdot 10^{-6} \times \lambda_{\text{exc}}^3 + 1,6242 \cdot 10^{-3} \times \lambda_{\text{exc}}^2 - 0,4277 \times \lambda_{\text{exc}} + 41,57$$

Calcul de la concentration en nanocristaux par mesure de l'absorbance au pic excitonique en fonction du diamètre des particules:

$$\epsilon_{\text{CdSe}} = 5857 \times d(\text{nm})^{2,65}$$

$$C_{\text{CdSe}} = \frac{A_{\text{exc}}}{5857 \times d(\text{nm})^{2,65} \times l}$$

$\epsilon$  en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $C$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 Trajet optique  $l = 1 \text{ cm}$

**Cadre 2-1 :** Relations permettant l'estimation du diamètre et de la concentration des nanocristaux à partir du spectre d'absorption UV-vis.



Par analyse du spectre de photoluminescence on peut avoir une idée de leur dispersion en taille par la détermination de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence<sup>35</sup> (Cadre 2-2). En pratique une FWHM (anglais : Full Width at Half Maximum) inférieure à 30 nm est satisfaisante puisqu'elle indique une dispersion en taille inférieure à 10%.

Estimation de la dispersion en taille à partir de la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic de photoluminescence  $\lambda_{PL}$  (nm):

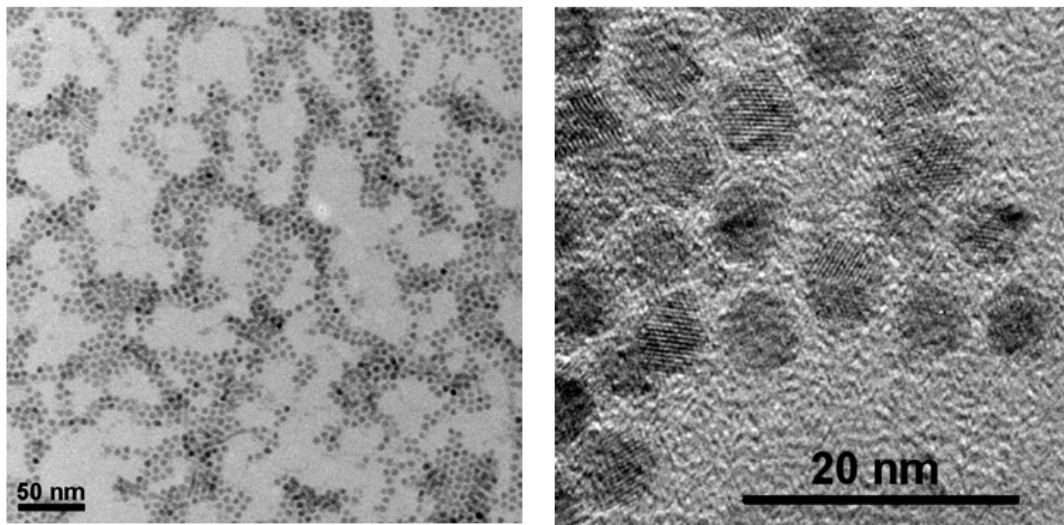
$$\frac{\Delta d}{d} = \exp\left(B \times \frac{FWHM}{2}\right) - \exp\left(B \times \left(-\frac{FWHM}{2}\right)\right)$$

$$d = A \times \exp(B \lambda_{PL})$$

$$A = 0,0566 \text{ et } B = 0,0071$$

**Cadre 2-2 :** Relation permettant d'estimer la dispersion en taille d'un échantillon de nanocristaux à partir du spectre de photoluminescence.

Les méthodes de détermination de la taille et de la polydispersité décrites ci-dessus sont des méthodes indirectes qui ne tiennent pas compte de la forme des nanocristaux et doivent être complétées par une analyse statistique réalisée à partir d'images MET (Figure 2-15).



**Figure 2-15 :** Images MET (Cliché P. Reiss) de nanocristaux de CdSe de diamètre 5,8 nm à différents grossissements, ces images permettent la détermination précise du diamètre moyen des particules. Sur l'image de droite les plans cristallins sont discernables.

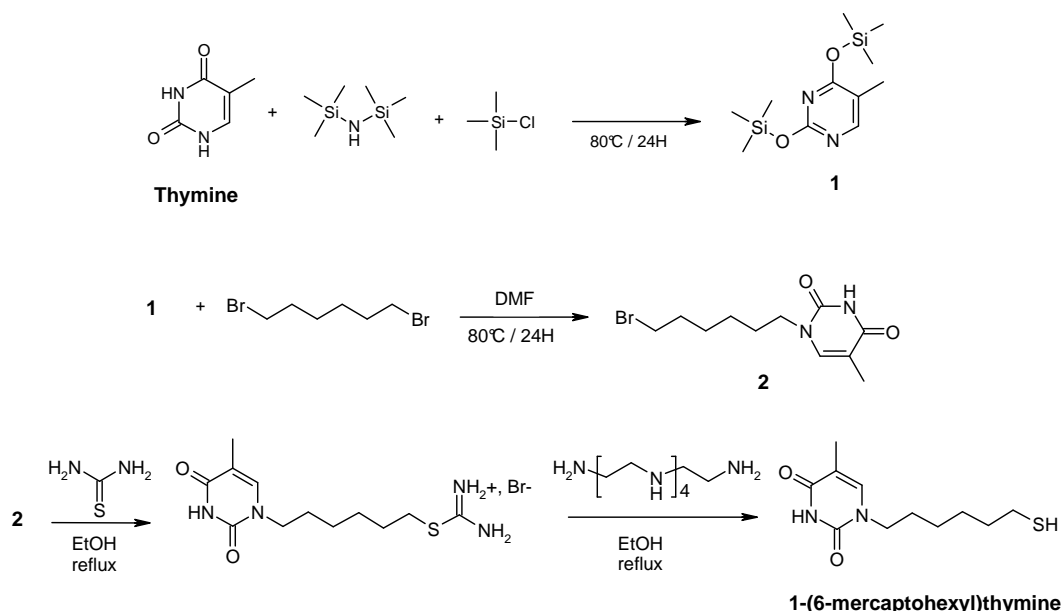
A la fin de la synthèse, les nanocristaux sont purifiés par précipitation des particules et lavés pour être ensuite redispersés dans l'hexane, le toluène ou encore le chloroforme.

### II-3-2 Synthèse du ligand

A l'issue de la synthèse les nanocristaux sont recouverts de molécules de stéarate assurant leur stabilité en solution. Ces ligands peuvent être facilement remplacés par de nouvelles molécules dont le choix approprié va permettre l'introduction, à la surface des nanocristaux, de nouvelles fonctionnalités. Dans notre cas, le ligand doit comporter deux fonctionnalités différentes : la première assurera son accroche à la surface du nanocristal et la seconde permettra l'introduction du motif de reconnaissance thymine complémentaire à la diaminopyrimidine. On va donc synthétiser un ligand porteur d'une fonction thiol, connue pour sa bonne affinité avec les atomes de cadmium<sup>36</sup>, séparé de la fonction thymine par un espaceur de type alkyle afin de préserver la solubilité des nanocristaux.

Le 1-(6-mercaptohexyl)thymine (MHT) est synthétisé en trois étapes : protection de la thymine, alkylation de la thymine selon le protocole de Nowick<sup>37</sup>, suivie de l'introduction du groupement thiol selon Matsuura<sup>38</sup> (Schéma 2-9).

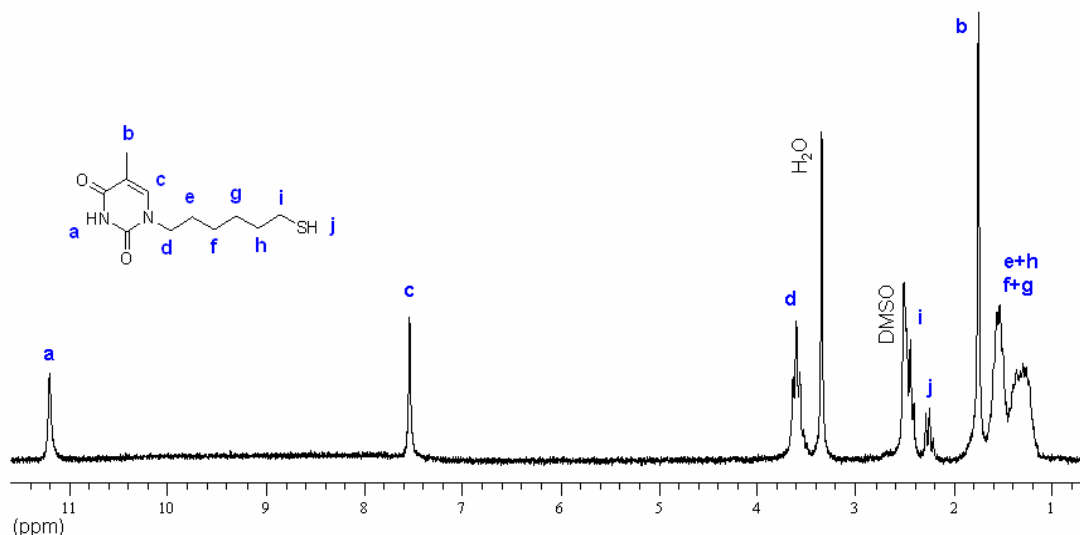
La thymine est d'abord protégée par réaction avec l'hexamethyldisilazane catalysé par le chlorotriméthylsilane pour donner la thymine bis(triméthyl)silyl ether (**1**). L'alkylation de la thymine peut ensuite avoir lieu par réaction de (**1**) avec le 1,6-dibromohexane pour donner le 1-(6-bromohexylthymine) (**2**). L'addition du 1,6-dibromohexane se fait sélectivement en position N-1 sur la thymine du fait de l'encombrement stérique provoqué par les groupements triméthylsilyl éther, rendant la position N-3 moins accessible. Enfin l'introduction de la fonction thiol est réalisée par réaction avec la thiourée, conduisant à la formation d'un sel iso-thiuronium qui donne le thiol après addition de pentaéthylènehexylamine<sup>39</sup>.



**Schéma 2-9 :** Les trois étapes de la synthèse du 1-(6-mercaptohexyl)thymine (MHT) impliquant la protection de la thymine, son alkylation puis l'introduction de la fonction thiol.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand MHT dans le DMSO- $d_6$  est présenté Figure 2-16 ainsi que l'attribution des pics. Ce composé est soluble dans la plupart des solvants organiques courants par exemple dans le chloroforme, l'éthanol et le DMSO.

Il est intéressant de noter la présence sur ce spectre du signal du proton de la fonction thiol à 2,25 ppm. Dans le cas de solutions dans le chloroforme ce proton n'est pas visible car son déplacement chimique se situe dans la région des protons aliphatiques. Il a été montré que dans un solvant accepteur de liaisons hydrogène tel que le DMSO, le déplacement chimique du proton thiol pouvait être décalé vers les hauts ppm<sup>40</sup>. La raison de ce décalage s'explique par l'implication du proton thiol dans une liaison hydrogène avec le DMSO ce qui se traduit par un déblindage de ses électrons par le groupement sulfoxyde électronégatif.



**Figure 2-16** : Spectre  $^1\text{H}$  RMN dans le DMSO- $d_6$  du 1-(6-mercaptohexyl)thymine.

La synthèse d'un ligand comportant un espaceur plus grand (C12) a également été réalisée en remplaçant le 1,6-dibromohexane par le 1,12-dibromohexane, le spectre est similaire au MHT excepté les valeurs d'intégration des méthylènes et la solubilité est identique.

### II-3-3 Fonctionnalisation des nanocristaux par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine

Comme on l'a vu précédemment, à l'issue de la synthèse, les nanocristaux sont enrobés de molécules de stéarates. Parmi les ligands les plus utilisés pour les nanocristaux colloïdaux, on trouve en plus des acides carboxyliques (sous forme de carboxylates), des amines, des acides phosphoniques (sous forme de phosphonates), des thiols (sous la forme de thiolates) etc. Tous ces composés sont des bases de Lewis et il est admis que l'interaction des ligands avec les atomes de cadmium de la surface (acides de Lewis) se fait par l'intermédiaire d'une liaison de coordination. De ce fait, ces ligands peuvent être échangés car ils répondent aux mêmes lois que les complexes de la chimie de coordination classique.

La réaction d'échange du ligand est un équilibre dont la position dépend d'un certain nombre de paramètres. Le plus important est la nature du nouveau ligand et en particulier son affinité vis-à-vis de la surface du nanocristal ; l'échange sera d'autant plus favorisé que la nouvelle liaison est forte. Mais cet équilibre est également influencé par les paramètres

réactionnels (température, temps de réaction, solvant) et selon le principe de Le Chatelier, il peut être déplacé en faveur de l'échange par l'emploi d'un excès du nouveau ligand.

### Protocole d'échange du ligand

La réaction d'échange du ligand est effectuée en solution dans le chloroforme sous atmosphère inerte (Ar) et en utilisant un excès de MHT. Cet excès est déterminé à partir de l'estimation du nombre de molécules de stéarate à la surface des nanocristaux. En effet, pour une taille donnée, on peut calculer le nombre d'unités de CdSe qui composent le nanocristal (Cadre 2-3). Le volume du nanocristal est calculé grâce à la densité du CdSe (pour le matériau massif de type Wurtzite) qui est de  $5810 \text{ kg.m}^{-3}$ <sup>41</sup>.

Pour obtenir le nombre d'unités qui composent la surface du nanocristal on calcule d'abord le nombre d'unités CdSe qui compose le cœur en diminuant la valeur du rayon de 0,263 nm qui est la distance entre deux voisins les plus proches et qui correspond à la couche extérieure. La différence entre le nombre total et le nombre dans le cœur donne une estimation du nombre d'unités CdSe en surface.

*Estimation du nombre d'unités composant un nanocristal de diamètre donné:*

$$n_{\text{CdSe}} = \frac{\rho_{\text{CdSe}}}{m_{\text{CdSe}}} \times V_{\text{nanocristal}} = \frac{4}{3} \pi \times \frac{5810}{191,37 \times 1,66054 \cdot 10^{-27}} \times r_{\text{nanocristal}}^3$$

$$n_{\text{CdSe}} = 7,66 \cdot 10^{28} \times r_{\text{nanocristal}}^3$$

$$(n_{\text{CdSe}})_{\text{cœur}} = 7,66 \cdot 10^{28} \times (r_{\text{nanocristal}} - 0,263 \cdot 10^{-9})^3$$

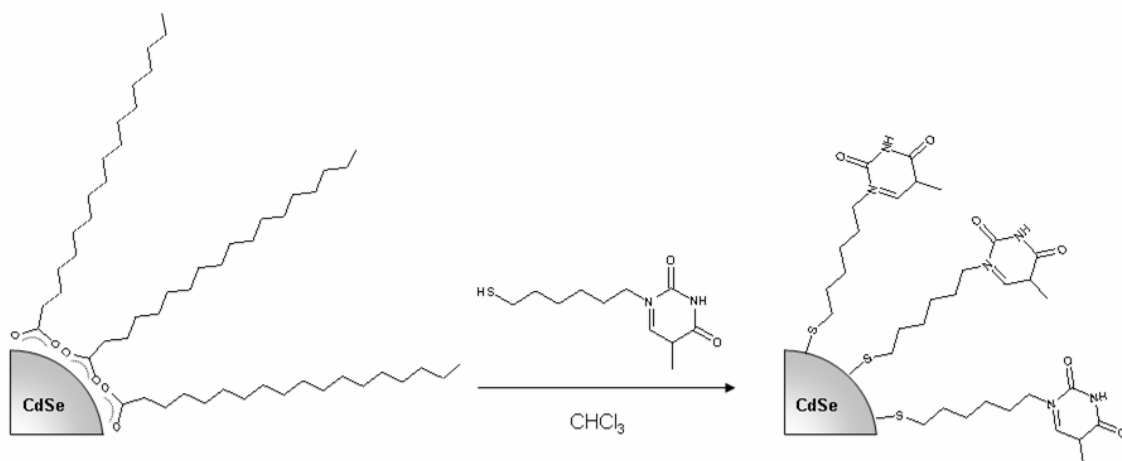
$$(n_{\text{CdSe}})_{\text{surface}} = n_{\text{CdSe}} - (n_{\text{CdSe}})_{\text{cœur}}$$

*r en m*

**Cadre 2-3 :** Relations permettant le calcul du nombre d'unités CdSe qui composent un nanocristal de diamètre donné.

Il est admis que seuls les atomes de cadmium complexent les ligands et qu'ils se trouvent en excès à la surface de la particule d'un facteur 1,2 par rapport aux atomes de sélénium<sup>42</sup>. L'excès de ligands à utiliser pour la réaction d'échange avec les stéarates est donc obtenu en multipliant le nombre d'unités de surface par 1,2 et par le facteur d'excès voulu.

La réaction d'échange peut être décrite selon le Schéma 2-10. Les nanocristaux sont d'abord placés en solution dans le chloroforme dans un ballon sous atmosphère d'argon et mis sous agitation. Une solution de MHT dans le chloroforme de concentration connue est ensuite ajoutée et le milieu est placé sous agitation et chauffé à 45-50°C pendant 3 jours.



**Schéma 2-10:** Réaction d'échange des ligands stéarates à la surface des nanocristaux par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine (MHT) dans le chloroforme.

Au fur et à mesure que la réaction d'échange a lieu, les nanocristaux précipitent : en effet, lorsque les ligands MHT vont se retrouver en nombre suffisant à la surface des nanocristaux, ils vont induire un changement de solubilité des nanocristaux car la surface des particules va être recouverte par des groupements thymine. La purification des nanocristaux fonctionnalisés se fait simplement par lavages successifs avec du chloroforme qui va entraîner l'excès de MHT libre et les molécules de stéarate libérées par l'échange. Le premier signe du succès de l'échange est donc la perte de solubilité des nanocristaux dans le chloroforme.

Bien que le ligand MHT comporte un espaceur alkyle en C6, la dispersion des nanocristaux n'est plus possible qu'avec des solvants tels que le DMSO et le DMF. En effet, la thymine ayant une tendance à la dimérisation<sup>22</sup> grâce à la formation de liaisons hydrogène, seuls ces solvants accepteurs de liaisons hydrogènes sont à même d'écranter ces liaisons intermoléculaires. Nous avons réalisé également une réaction d'échange avec le ligand dont l'espaceur alkyle est constitué d'une chaîne carbonée plus longue (C12), pour tenter de récupérer une solubilité dans le chloroforme. Il est apparu que, même avec un espaceur alkyle deux fois plus long, les nanocristaux de CdSe perdent leur solubilité dans les solvants apolaires ou peu polaires.

Un protocole d'échange assisté par micro-ondes a également été utilisé dans le cadre de cette étude. Cette technique est depuis quelques années largement utilisée en synthèse organique, sa qualité première reposant essentiellement sur la réduction considérable des temps de réaction et l'amélioration des rendements<sup>43</sup>. Cette technique est également utilisée pour la synthèse inorganique et en particulier pour la synthèse des nanocristaux de CdSe<sup>44</sup>.

La réaction d'échange peut donc être réalisée dans un four à micro-ondes. Pour cela les nanocristaux et le MHT en solution dans le chloroforme sont placés dans un ballon équipé d'un réfrigérant sous flux d'argon et sous agitation, le tout installé dans le four à micro-ondes. Typiquement, la puissance de consigne est fixée à 60 W, la température est

maintenue entre 45°C et 50 °C et les temps utilisés sont variables, de 30 min à 1h30 mais en pratique 30 min sont suffisantes.

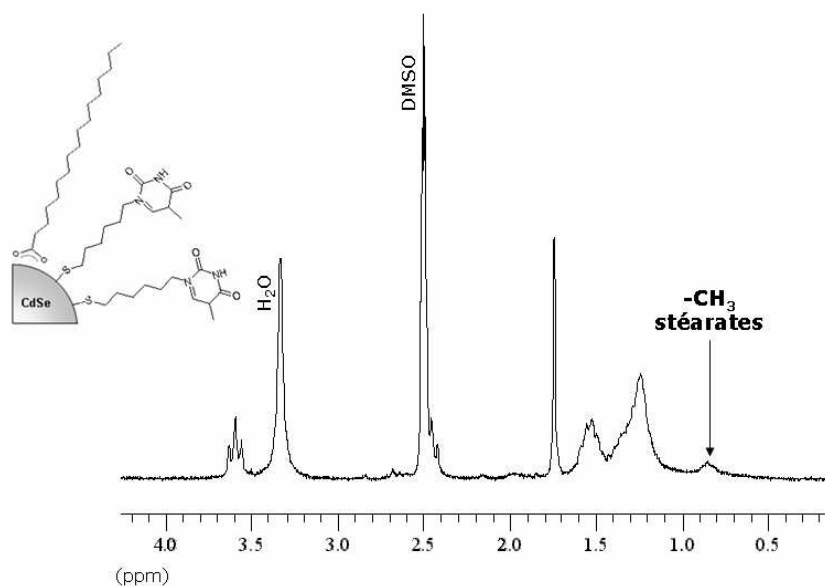
Deux expériences ont été réalisées afin de mettre en évidence l'apport des micro-ondes à la réaction d'échange. Une première réaction d'échange a été réalisée dans les conditions classiques en utilisant un lot de nanocristaux donné et un excès de MHT fixé à 20 équivalents par rapport aux ligands stéarates à la surface des nanocristaux. La deuxième réaction a été effectuée avec le même lot de nanocristaux et le même excès en MHT mais cette fois-ci en utilisant les micro-ondes pendant 1h30 à une puissance de 60W et une température de 45°C. Les résultats montrent que le taux de fonctionnalisation passe de 20 % en MHT dans le cas classique à 77 % pour la réaction assistée par micro-ondes, ce qui indique que la réaction d'échange peut être nettement améliorée en terme de temps et de rendement grâce à l'utilisation de micro-ondes.

#### **II-3-4 Caractérisation des nanocristaux fonctionnalisés**

Hormis la solubilité des nanocristaux, le succès de l'échange peut être mis en évidence par différentes techniques spectroscopiques. La RMN et l'IR permettent de quantifier et d'identifier les molécules présentes à la surface des nanocristaux, l'absorption UV-vis et la photoluminescence permettent d'étudier leurs propriétés optiques. D'autres analyses comme la cyclovoltammétrie sont utiles pour la détermination du gap des nanocristaux, enfin l'analyse thermogravimétrique (ATG) donne également une indication quantitative sur les ligands à la surface du nanocristal.

##### *Spectroscopies RMN et IR.*

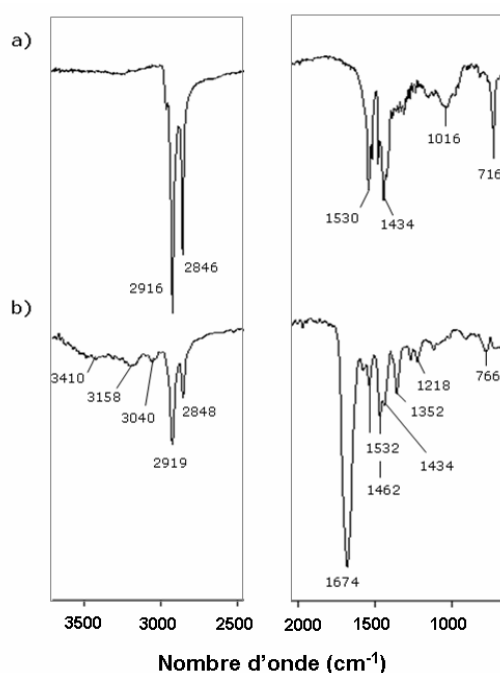
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  des nanocristaux est réalisé dans le DMSO- $d_6$ , la dispersion doit être concentrée (dizaine de mg) pour détecter les signaux dus aux molécules organiques. Ce spectre est présenté en Figure 2-17. La RMN révèle la présence des groupements caractéristiques de la thymine aux mêmes déplacements chimiques que dans le spectre du ligand seul. Cependant on peut noter la disparition du proton de la fonction thiol à 2,25 ppm, ce qui montre que le ligand MHT est présent sous forme déprotonée (thiolate) et ce qui permet de conclure à sa complexation à la surface des nanocristaux. D'autre part, on note également la présence d'un signal (triplet) à 0,85 ppm qui n'est pas attribuable au ligand, il s'agit en fait des groupements méthyles des molécules de stéarate résiduelles à la surface des nanocristaux ce indique que la réaction d'échange est incomplète. L'intégration de ce triplet à 0,85 ppm, et celle du singulet à 7,53 ppm correspondant au proton sur le cycle thymine permet de quantifier le rapport relatif des deux ligands à la surface des nanocristaux. Dans le spectre ci-dessous, on a environ 77% de MHT pour 33% de stéarate.



**Figure 2-17** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  partiel ( $\text{DMSO-d}_6$ ) des nanocristaux fonctionnalisés par le MHT.

L'échange des ligands stéarate par le MHT est toujours incomplet, le maximum atteint durant cette étude est de 95% de couverture en thymine. Ces résultats sont conformes aux taux d'échange mesurés pour des ligands thiols dans la littérature<sup>45</sup>. On notera que des taux faibles en MHT (20%) suffisent à modifier la solubilité des nanocristaux.

Les modifications de la nature chimique de la surface des nanocristaux sont également mises en évidence par la spectroscopie infrarouge. Les deux spectres présentés Figure 2-18 correspondent à un échantillon de nanocristaux avant (spectre a) et après (spectre b) fonctionnalisation par le MHT.



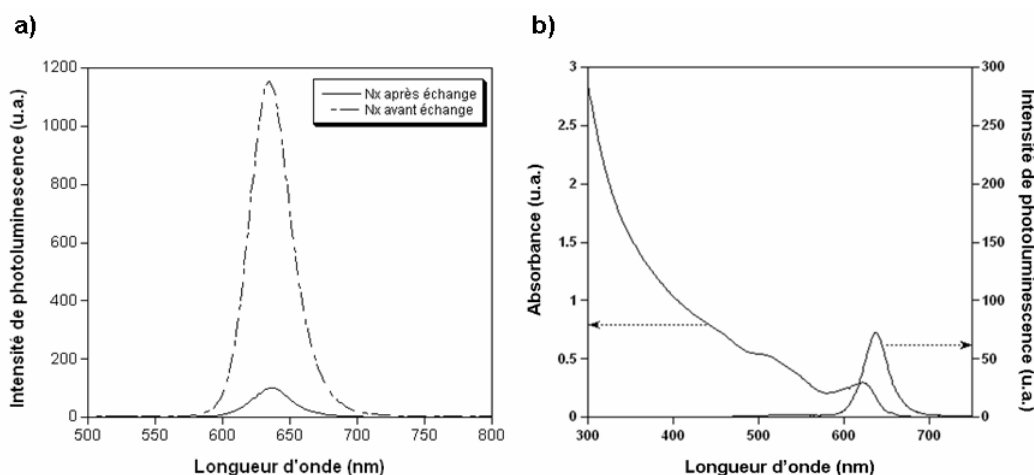
**Figure 2-18** : Spectres infrarouge des nanocristaux non fonctionnalisés (a) et des nanocristaux fonctionnalisés (b) avec MHT : stéarate = 70 :30.

Il est intéressant de noter que le spectre infrarouge des nanocristaux avant échange présente deux bandes caractéristiques du groupement carboxylate. En effet, lorsque l'acide stéarique est ionisé pour se complexer à la surface des nanocristaux, la résonance entre les deux liaisons C-O devient possible ce qui se traduit au niveau du spectre infrarouge par la disparition de la bande carbonyle au profit de l'apparition de deux bandes<sup>46</sup>, ici à 1530 et 1434  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à la vibration asymétrique et symétrique de la fonction carboxylate.

Après fonctionnalisation le spectre IR des nanocristaux est très différent, dans la région 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  notamment, la présence du groupement thymine se traduit par l'apparition des bandes de vibrations à 3410  $\text{cm}^{-1}$  (élongation NH), 3158 et 3040  $\text{cm}^{-1}$  (élongation CH aromatique) et par l'apparition d'une bande très intense à 1674  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux carbonyles (amide II). On peut également noter la présence de ligands stéarate résiduels car on retrouve les deux bandes à 1532 et 1434  $\text{cm}^{-1}$  de la fonction carboxylate. Les deux spectres présentent également les bandes dues aux chaînes aliphatiques à 2916 et 2846  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation CH et à 1465 (déformation  $\text{CH}_2$ ) et 1352  $\text{cm}^{-1}$  (épaulement dans le cas des nanocristaux fonctionnalisés) pour la déformation CH.

#### *Spectroscopies d'absorption UV-vis et de photoluminescence.*

L'introduction de thiols à la surface des nanocristaux est connue pour entraîner une diminution notable de la photoluminescence des nanocristaux de CdSe. En effet, comme on peut le constater d'après le spectre d'émission (Figure 2-19 a), la luminescence des nanocristaux est considérablement diminuée, à hauteur de 90%, après fonctionnalisation des nanocristaux par le MHT. Cette extinction de la photoluminescence s'explique par le piégeage des trous photogénérés par les groupements thiols<sup>47</sup>. Dans le cas où le niveau HOMO du ligand thiol est supérieur à la bande de valence du nanocristal, le trou de l'exciton créé par photoexcitation va être piégé par le thiol empêchant ainsi la recombinaison radiative de l'exciton.



**Figure 2-19 :** a) Spectres de photoluminescence de nanocristaux de diamètre 5,7 nm avant et après fonctionnalisation par le MHT (MHT : stéarate = 60 :40). b) Spectre d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux fonctionnalisés (MHT : stéarate = 60 :40) (diamètre = 5,7 nm).



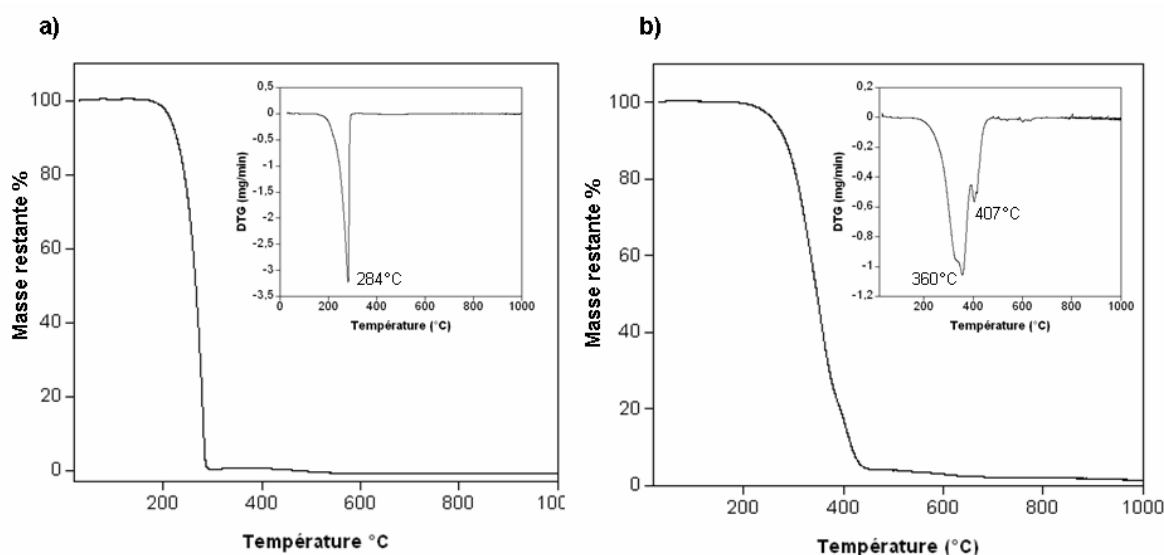
La fluorescence résiduelle que l'on constate après fonctionnalisation est due à la compétition entre les deux processus (émission et inhibition), sachant que le taux de couverture par le MHT est de 60 % pour le spectre présenté Figure 2-19.

La qualité du spectre d'absorption UV-vis n'est pas altérée par la réaction d'échange, la longueur d'onde correspondant au pic excitonique est inchangée, de même que le décalage de Stokes.

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

La RMN  $^1\text{H}$  nous a permis d'estimer le rapport entre les ligands MHT et stéarates par intégration de pics caractéristiques, mais la RMN ne nous permet pas de connaître exactement le nombre de molécules MHT en surface des nanocristaux. L'analyse élémentaire est une technique qui pourrait répondre à cette question, mais les quantités de matière nécessaires à une analyse complète et fiable sont trop importantes et les quantités de nanocristaux produites à l'issue de la fonctionnalisation sont trop faibles. En revanche l'analyse thermogravimétrique (ATG) bien que consommatrice également de matière est cependant moins gourmande, nous avons donc utilisé cette technique afin d'évaluer la quantité de ligands à la surface des nanocristaux.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un Setaram TG 92-12 sous flux d'azote, dans la gamme de 30°C à 1000°C avec une montée en température linéaire de 20°C/min. Afin d'avoir des valeurs références concernant les températures de dégradation des ligands présents à la surface des nanocristaux, nous avons réalisé les analyses thermogravimétriques des ligands seuls, c'est-à-dire de l'acide stéarique (thermogramme a, Figure 2-20) et du MHT (thermogramme b, Figure 2-20). Les ligands sont analysés sous forme de poudres déposées dans un creuset en platine.

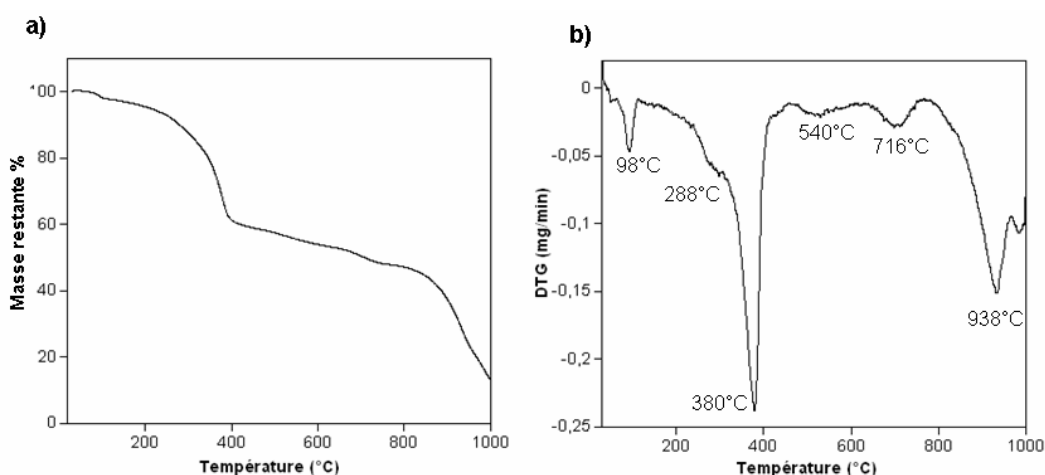


**Figure 2-20 :** a) Thermogrammes de l'acide stéarique et sa dérivée (en encadré). b) Thermogramme du MHT et sa dérivée (en encadré).

La décomposition de l'acide stéarique est un procédé en une étape correspondant à une perte de masse quasi-totale. Dans le cas du MHT, la courbe dérivée indique un processus en deux étapes, le recouvrement en température de ces deux processus est important. La masse résiduelle est très faible (environ 2% de la masse initiale) et peut être négligée. Les résultats de l'ATG indiquent clairement que cette analyse est appropriée à la détermination des masses de ligands stéarate et MHT à la surface des nanocristaux, à condition que les liaisons entre les ligands et les nanocristaux ne modifient pas de manière trop importante leur décomposition.

L'analyse thermogravimétrique de nanocristaux fonctionnalisés par le MHT est réalisée dans les mêmes conditions que pour les ligands seuls. Les nanocristaux en solution dans le DMSO sont d'abord précipités par du chloroforme, centrifugés et mis en suspension dans une petite quantité de chloroforme. Quelques gouttes de cette suspension sont ensuite déposées dans le creuset et le solvant est évaporé sous flux d'argon. L'échantillon analysé ici est composé de nanocristaux de diamètre de 3,8 nm, la RMN  $^1\text{H}$  indique un taux de fonctionnalisation de 90% en MHT. Le thermogramme et sa dérivée sont présentés Figure 2-21.

La première information que l'on peut tirer de ces thermogrammes est que la dégradation des nanocristaux fonctionnalisés par le MHT est un processus en plusieurs étapes. A des températures relativement basses, une petite perte de masse (environ 2% de la masse initiale) est observée avec un maximum à 98°C. Ceci est attribué à l'évaporation de solvants résiduels ou à de l'eau absorbée par l'échantillon. Suivent ensuite deux étapes de décomposition peu résolues des ligands avec un maximum à 288°C et 380°C. Par comparaison avec les thermogrammes de l'acide stéarique et du MHT seuls, on peut conclure que ces deux pics dans la courbe dérivée, correspondent à la décomposition de l'acide stéarique et du MHT respectivement.



**Figure 2-21 :** a) Thermogramme d'un échantillon de nanocristaux (diamètre = 3,8 nm) fonctionnalisés à 90% par le MHT. b) Dérivée de la courbe TG de l'échantillon.

Néanmoins on remarque que le maximum du pic DTG correspondant à la décomposition des ligands MHT à la surface des nanocristaux fonctionnalisés est décalé de 20°C par rapport au pic du MHT seul. Un léger décalage est également observé dans le cas du pic correspondant

à la décomposition des ligands stéarates présent sous forme d'un épaulement dans le pic de décomposition du MHT. On peut penser que cette augmentation est due au fait que les ligands ne sont justement plus libres mais « attachés » à la surface des nanocristaux, et donc que l'énergie thermique à fournir pour les détacher puis les dégrader est en conséquence plus élevée. On peut également supposer que la différence d'énergie thermique à fournir dans le cas du MHT est d'autant plus grande que ce ligand est lié fortement à la surface des nanocristaux.

On notera que conformément aux données RMN, les courbes TG et DTG indiquent clairement que le processus d'échange des ligands d'origine est incomplet.

D'un point de vue quantitatif, on peut comparer l'estimation du pourcentage massique théorique de molécules organiques à la surface des nanocristaux pour un diamètre de 3,8 nm et les valeurs expérimentales trouvées pour cette analyse thermogravimétrique. Pour un nanocristal de diamètre 3,8 nm, le nombre total d'unité de CdSe qui le compose est de 525, parmi lesquels 189 constituent la couche externe du nanocristal. Selon la relation décrite dans le paragraphe II-3-3, le nombre de ligands à la surface est de  $189 \times 1,2 = 226,8$  soit 227 molécules. Si on part du principe que, selon la RMN, on a 90 % de MHT de masse molaire 242 g/mol et 10% d'acide stéarique de masse molaire 284 g/mol, alors la masse molaire de la couche organique peut être estimée à 55887 g/mol. La masse molaire du cœur inorganique étant de  $525 \times 191,4 = 100485$  g/mol, on a donc un pourcentage massique de ligands de 36%. Sur le thermogramme, la perte de masse à 420°C c'est-à-dire à la fin du pic DTG correspondant à la décomposition du MHT, est de 38% (on enlève les 2% de perte de masse due à la désorption de l'eau et des solvants résiduels), ce qui est assez cohérent avec l'estimation théorique. L'ATG semble donc être une méthode valable pour quantifier les ligands présents à la surface des nanocristaux.

La perte de masse dont les maxima des pics DTG sont situés à 540°C et 716°C et un majeur à 938°C peuvent être attribués à la dégradation des nanocristaux « nus » dont la nature est complexe et difficile à identifier.

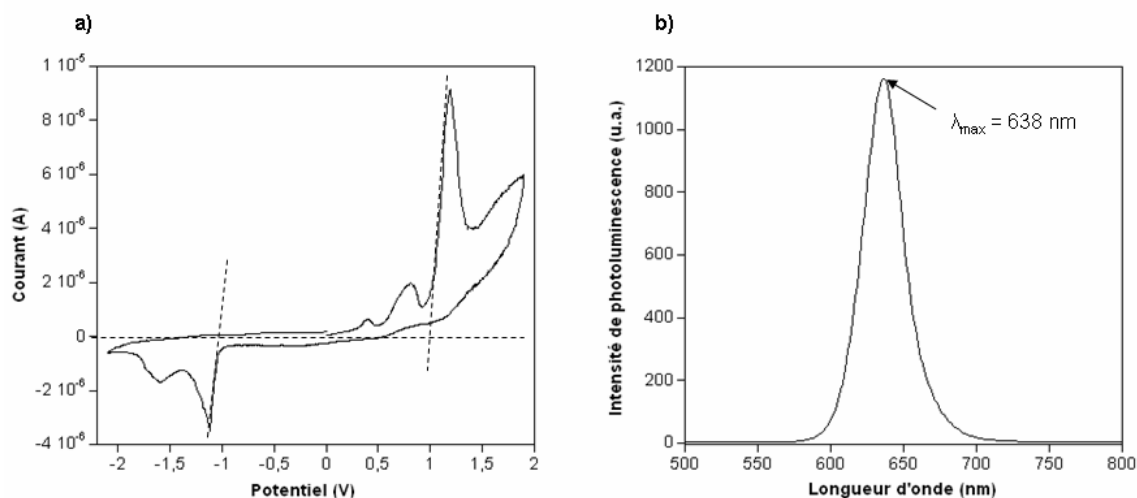
#### *Détermination du gap des nanocristaux par cyclovoltammétrie et par spectroscopie UV-visible.*

De même que pour le polymère la cyclovoltammétrie va nous permettre de déterminer la position des niveaux HOMO et LUMO des nanocristaux, ce qui est utile de connaître pour une future application en tant que composant accepteur d'électron dans la cellule photovoltaïque.

Comme dans le cas du polymère, la position du potentiel d'oxydation est directement corrélée au potentiel d'ionisation  $I_p$  du nanocristal, de même que le potentiel de réduction est corrélé à l'affinité électronique AE. La connaissance du potentiel de l'électrode de référence par rapport au niveau du vide permettra de remonter à la position du niveau des bandes HOMO et LUMO des nanocristaux.

Le voltammogramme présenté en Figure 2-22 correspond à un échantillon de nanocristaux de diamètre 5,7 nm recouverts par l'acide stéarique uniquement. Le dépôt est réalisé à

partir d'une solution de nanocristaux dans le chloroforme, le film de particules étant formé par l'évaporation du solvant directement sur l'électrode de travail.



**Figure 2-22 :** a) Voltammogramme, enregistré à 20mV/s, de nanocristaux non fonctionnalisés de diamètre 5,7 nm déposés sous forme de film sur une électrode de platine ( $S_{\text{disque}}=7\text{mm}^2$ ), électrolyte :  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,1M. b) Spectre de photoluminescence du même lot de nanocristaux en solution dans le chloroforme.

Ce voltammogramme présente plusieurs vagues d'oxydation (3) dans la gamme de 0,15 à 1,5 V et plusieurs vagues de réduction (2) dans la gamme de -1 à -2 V. La vague préminente à 1,21 V correspond au pic d'oxydation des nanocristaux de même que la vague à -1,13 V, moins préminente correspond au pic de réduction. Les autres pics observés sont probablement dus à des défauts présents à l'intérieur du gap. L'allure de ce voltammogramme est similaire à ceux obtenus par Kucur *et al.*<sup>48</sup> avec des nanocristaux de CdSe de taille légèrement inférieure

Comme dans le cas du polymère, les niveaux HOMO et LUMO peuvent être déduits en prenant comme référence le couple ferrocène/ferricinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) :

$$E_{\text{LUMO}} = -(4,8 + E_{\text{onset}}^{\text{red}})$$

$$E_{\text{HOMO}} = -(4,8 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$$

Le potentiel  $E^{\text{OX}}$  et  $E^{\text{RED}}$  sont déterminés par l'intersection des deux tangentes tracées à la montée du courant du pic d'oxydation et à la descente du courant de réduction et la ligne de base (cf. Figure 2-22 a).

Dans le cas des nanocristaux analysés ici, de diamètre 5,7 nm, on trouve un  $E^{\text{OX}}=1,00\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  et  $E^{\text{RED}}=-1,04\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , ce qui nous donne, recalibré par rapport au ferrocène (1mM) dans le même électrolyte,  $E^{\text{OX}}= 0,91\text{ V}$  et  $E^{\text{RED}}= -1,13\text{ V}$ . On en déduit ensuite les valeurs en eV des niveaux HOMO et LUMO  $E_{\text{HOMO}} = -5,71\text{ eV}$  et  $E_{\text{LUMO}} = -3,67\text{ eV}$  soit un gap électrochimique de 2,04 eV. Cette valeur peut être comparée avec le gap optique déterminé au maximum du pic d'émission ( $\lambda_{\text{max}} = 638\text{ nm}$ ) sur le spectre de photoluminescence soit  $E_{\text{g,opt}} = 1,95\text{ eV}$  (Figure 2-22, b). Ce qui est cohérent avec la valeur trouvée par cyclovoltammétrie.

**II-3-5 Conclusions**

Dans ce chapitre nous avons détaillé la synthèse des briques de base du futur matériau hybride, pour les nommer le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine) hexylthiophène) et les nanocristaux de CdSe recouverts par le 1(6-mercaptohexyl)thymine. Les caractérisations de ces deux composants montrent clairement qu'ils possèdent des propriétés électronique, électrochimique et spectroscopique très intéressantes qui, si elles sont conservées dans le matériau hybride, mènent à de potentielles utilisations dans les domaines de l'électronique organique ou des senseurs électrochimiques.

## II-4 Partie expérimentale

### II-4-1 Equipements

*Analyse des masses molaires par SEC :*

Les fractions sont injectées en solution dans du THF, 20  $\mu$ l à une concentration d'environ 2,5 mg/ml. L'appareil utilisé est un Chemstation 1100HP équipé d'une colonne PLgel Mixed-D 5 $\mu$ m/10<sup>4</sup> Å, de dimension 300×7,5 mm, tempérée à 40°C. L'éluant utilisé est le THF avec un débit de 1ml/min. La détection se fait par un détecteur UV-vis et un détecteur d'indice de réfraction. La courbe de calibration a été déterminée en utilisant 10 standards monodisperses de poly(styrène) : S-M2-10\*, 58000<M<300000 Da (Polymer Labs).

*Spectromètres :*

RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (en solutions) : Bruker AC 200 MHz

Absorption UV-vis : HP 8452 A

Absorption UV-vis-PIR : Cary 5000 (Varian) (dans le cadre des études spectroélectrochimiques)

Raman : FT Raman Bruker RFS 100 avec une ligne excitatrice dans le PIR (1064 nm)

Photoluminescence : Hitachi F-4500

*Microscopes :*

MET : Jeol 4000 EX

MEB : Zeiss Ultra-55

*Autre :*

Analyse Thermogravimétrique : Setaram TG 92-12

### II-4-2 Synthèse du polymère

*Synthèse du 3-(6-bromohexyl)thiophène.*

Le montage expérimental est au préalable mis sous vide puis sous atmosphère inerte (Argon). Dans un tricol de 250 ml on place du 3-bromothiophène (5,38g ; 33 mmol) et 30 ml d'hexane anhydre, on refroidit le milieu à -40°C à l'aide d'un bain d'acétone/azote liquide. On laisse sous agitation à -40 °C pendant 15 minutes. On ajoute ensuite par le biais d'une ampoule à addition du n-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane (20 ml ; 32 mmol) goutte à goutte. On laisse agiter à -40°C pendant 15 min. 5 ml de THF anhydre sont alors ajoutés goutte à goutte avec une seringue, on laisse sous agitation pendant une heure à

-40 °C. Pendant ce temps, on prépare un tricol de 250ml purgé à l'argon dans lequel on place du 1,6-dibromohexane (50 ml ; 320 mmol) sous agitation à température ambiante. Au bout d'une heure on laisse la température du premier milieu remonter jusqu'à l'ambiante puis on transfère son contenu dans le ballon contenant le 1,6-dibromohexane par le biais d'un coude, le tout sous flux d'argon. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 2h. On extrait la solution avec de l'éther diéthylique (3×50ml) et on lave la phase organique avec de l'eau distillé (3×50 ml). Les fractions organiques sont séchées sur sulfate de magnésium, et les solvants évaporés à pression réduite. Le 3-(6-bromohexyl)thiophène est ensuite récupéré par distillation sous vide.

**C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BrS** : 247,2 g/mol - **Rendement** : 50%,

On récupère environ 10 % de l'isomère de position le 2-(6-bromohexyl)thiophène.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ (ppm) : 7,26-7,22 (m, 1H) ; 7,13-7,10 (m) ; 6,94-6,92 (m, 2H) ; 3,40 (t, 2H) ; 2,79 (td) ; 2,64 (t, 2H) ; 1,86 (q, 2H) ; 1,64 (q, 2H) ; 1,51-1,30 (m, 4H). Les pics attribués au 2-(6-bromohexyl)thiophène sont soulignés.

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ (ppm) : 142,78 ; 128,13 ; 125,10 ; 119,83 ; 33,92 ; 32,65 ; 30,26 ; 30,05 ; 28,32 ; 27,90.

**Analyse élémentaire** : Calculée : C, 48,5% ; H, 6,47% ; S, 12,94% ; Br, 32,36%. Valeurs expérimentales : C, 49,48% ; H, 6,43% ; S, 11,75% ; Br, 32,33%.

*Synthèse du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène).*

- Synthèse du 2,5-dibromo-3-(6-bromohexyl)thiophène.

Le montage expérimental est au préalable mis sous vide puis sous atmosphère inerte (Argon). On introduit dans un tricol du 3-(6-bromohexyl)thiophène (3,0g ; 12 mmol), du N-Bromosuccinimide (4,3g ; 24 mmol), du THF anhydre (15ml) et de l'acide acétique (15ml). On laisse le mélange sous agitation pendant une heure. Le mélange est ensuite extrait à l'éther diéthylique puis lavé à l'eau et du NaHCO<sub>3</sub> est ajouté jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée.

**C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>S** : 404,9 g/mol - **Rendement** : 83%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ (ppm): 6,77 (s, 1H); 3,41 (t, 2H); 2,52 (t, 2H); 1,86 (q, 2H); 1,64-1,26 (m, 6H). Pics attribués à l'isomère de position 5-bromo-2-(6-bromohexyl)thiophène (≈7%): 6,86 (s) et 2,73 (t).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ (ppm): 142,47 ; 130,74 ; 110,32 ; 107,95 ; 33,81 ; 32,53 ; 29,23 ; 29,17 ; 28,04 ; 27,76.

- Synthèse du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène.

Le protocole utilisé est le même que précédemment, on part du 3-hexylthiophène (2g, 11,9 mmol) et du NBS (4,2g ; 23,6 mmol) pour un mélange THF anhydre (10 ml) acide acétique (10 ml).

**C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>S** : 326,1g/mol - **Rendement** : 81%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ (ppm): 6,76 (s, 1H); 2,50 (t, 2H); 1,53 (q, 2H); 1,38-1,22 (m, 6H), 0,88 (t, 3H).

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): 142,85 ; 130,83 ; 110,29 ; 107,90 ; 31,55 ; 29,52 ; 29,43 ; 28,78 ; 22,57 ; 14,09.

*Synthèse du copolymère.*

Le montage expérimental est au préalable mis sous vide puis sous atmosphère inerte (Argon). Dans un premier tricol, on place du 2,5-dibromo-3-(6-bromohexyl)thiophène (1,17 g ; 2,9 mmol) auquel on ajoute 10 ml de THF anhydre. On introduit ensuite du chlorure de tertiobutyle magnesium (1,73 ml ; 2M dans l'éther diéthylique). On chauffe le mélange à reflux pendant 2h. Dans un second tricol on place du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène (2,8 g ; 8,6 mmol), 30 ml de THF anhydre puis on ajoute le chlorure de tertiobutyle magnesium (5,22 ml ; 2M dans l'éther diéthylique). On chauffe le mélange à reflux pendant 2h. On transfère ensuite le contenu du premier tricol dans le second par le biais d'un coude sous flux d'argon. La polymérisation est ensuite initiée par l'ajout de chlorure de nickel (II) 1,3-(diphénylphosphino)propane ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) (32 mg ; 0,059 mmol), on laisse sous agitation pendant une heure à reflux. On laisse le milieu refroidir jusqu'à température ambiante et on précipite le polymère dans 200ml de méthanol. On lave ensuite le polymère plusieurs fois au méthanol.

Le rapport initial des monomères introduits est de 1 équivalent molaire de 3-(6-bromohexylthiophène) pour 3 équivalents molaires de 3-(hexylthiophène). La proportion de motif 3-(6-bromohexyl)thiophène intégré dans les chaînes du copolymère est de 1 pour 5 et est déterminée par l'intégration des pics caractéristiques en RMN du proton et confirmée par l'analyse élémentaire.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): les pics spécifiques au motif 3-(6-bromohexyl)thiophène sont soulignés : 6,98 (s, 1H) ; 3,43 (t, 2H) ; 2,80 (t, 2H) ; 1,90 (m, 2H) ; 1,71 (m, 2H) ; 1,37 (m, 6H) ; 0,91 (t, 3H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm) : 139,86 ; 133,65 ; 130,42 ; 128,57 ; 33,92 ; 32,69 ; 31,68 ; 30,49 ; 29,44 ; 29,25 ; 28,60 ; 27,97 ; 22,65 ; 14,13.

**Analyse élémentaire :** calculée : C, 66,98% ; H, 7,72% ; Br, 7,44% ; S, 17,86%. Valeurs expérimentales : C, 65,98% ; H, 7,74% ; Br, 7,32% ; S, 16,33%.

**IRTF-ATR:** 3040w, 2942m, 2920s, 2850s, 2784w, 1504m, 1452s, 1374m, 1254w, 1198w, 1094s, 822s, 724m.

*Synthèse du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)thiophène).*

Du poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène) ( $M_n = 12800$  g/mol, 55,2 mg) et du 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (357,2 mg, 2,83 mmol) sont placés dans un ballon tricol sous argon. On ajoute 12 ml de DMSO anhydre, 39,8 mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et 20 ml de THF anhydre. Le tout est placé sous agitation et à reflux pendant 18 h. Le milieu est ensuite précipité dans du méthanol et le polymère est filtré et lavé au méthanol.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): en souligné Figurent les pics spécifiques au motif 6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)thiophène : 6,98 (s, 1H) ; 5,21 (s, 1H) ; 4,67 (s, 2H) ; 4,48 (s, 2H) ; 4,15 (t, 2H) ; 2,80 (t, 2H) ; 1,70 (m, 2H) ; 1,36 (m, 6H) ; 0,91 (t, 3H).



**RMN  $^{13}\text{C}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): ne montre pas la présence des motifs DAP

**Analyse élémentaire :** le % massique de carbone est erroné, cependant le rapport S/N = 10,5 est cohérent avec l'analyse RMN.

**IRTF-ATR :** 3464w, 3332w, 3162w, 3048w, 2920s, 2850s, 2642w, 1580s, 1502m, 1450s, 1420s, 1372m, 1250w, 1196m, 1150w, 1014m, 820s, 796s, 720m, 660w.

### II-4-3 Synthèse des nanocristaux sphériques de CdSe

Deux types synthèses ont été utilisés, la première synthèse vise à obtenir des nanocristaux légèrement plus petits que la seconde.

#### *Synthèse 1.*

Dans un tricol de 100ml on introduit de l'oxyde de cadmium (52,8 mg, 0,41 mmol), de l'acide stéarique (2,85g, 10 mmol), de l'octadécène (7,39g) et de l'oleylamine (11,36g). Le mélange est dégazé pendant 15 min sous vide primaire puis mis sous argon. Le bain de sel (mélange de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{NaNO}_2$ ) est mis en chauffe pendant que l'on pèse dans un ballon 2,62 g d'octadécène et 4,08g d'oleylamine. Les solvants sont alors dégazés pendant quelques minutes avant d'être remis sous argon. On leur ajoute ensuite 5ml d'une solution TOPSe à 0,4M (2 mmol) en évitant toute rentrée d'oxygène qui pourrait provoquer l'oxydation du TOP (trioctylphosphine) en TOPO (oxyde de trioctylphosphine). Lorsque la température du milieu dans le tricol a atteint 250 °C on injecte alors la solution TOPSe/octadécène/oleylamine en une seule fois très rapidement. La température est ensuite maintenue entre 250 et 260°C pendant 18 minutes. On provoque l'arrêt de la réaction par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. Lorsque la température du milieu atteint 100 °C on transfère le milieu dans deux flacons de 60ml auquel on ajoute un mélange de méthanol : chloroforme (1 :1) et on complète avec de l'acétone. On effectue alors une première centrifugation qui nous permet de récupérer les nanocristaux sous forme de précipité. L'ajout d'hexane va ensuite solubiliser sélectivement les nanocristaux et précipiter l'acide stéarique restant, on centrifuge à nouveau pour récupérer la solution de nanocristaux. Ces opérations de purification sont répétées deux fois. Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 80%.

**Absorption UV-vis :**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 580 nm d'où un diamètre estimé à 3,84 nm [Yu, 2003].

**Photoluminescence :**  $\lambda_{\text{PL}}$  = 595 nm, FWHM = 32 nm

#### *Synthèse 2.*

Dans un tricol de 100ml on introduit du stéarate de cadmium (544 mg, 0,8 mmol), de l'acide stéarique (11,16g, 39,3 mmol), et de l'octadécène (4,21g). Le mélange est dégazé pendant 15 min sous vide primaire puis mis sous argon. Le bain de sel est mis en chauffe pendant que l'on pèse dans un ballon 6,73 g d'octadécène. L'octadécène est alors dégazé pendant quelques minutes avant d'être remis sous argon. On lui ajoute ensuite 1ml d'une solution TOPSe à 0,4M (0,4 mmol) en évitant toute rentrée d'oxygène qui pourrait

provoquer l'oxydation du TOP en TOPO. Lorsque la température du milieu dans le tricol a atteint 300 °C on injecte alors la solution TOPSe/octadécène en une seule fois très rapidement. La température est ensuite maintenue entre 280 et 300°C pendant 18 minutes. On provoque l'arrêt de la réaction par l'abaissement de la température en retirant le bain de sel. Lorsque la température du milieu atteint 100 °C on transfère le milieu dans deux flacons de 60ml. La purification est identique à la synthèse 1, mais les nanocristaux obtenus sont légèrement moins solubles car plus grand que ceux de la synthèse 1. Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 60%.

**Absorption UV-vis** :  $\lambda_{\text{exc}}$  = 622 nm d'où un diamètre estimé à 5,72 nm [Yu, 2003].

**Photoluminescence** :  $\lambda_{\text{PL}}$  = 642 nm, FWHM = 31 nm

#### II-4-4 Synthèse du ligand

##### *Protection de la thymine.*

On place de la thymine (15,18 g, 120 mmol) dans un montage purgé à l'argon. On ajoute ensuite du 1,1,1,3,3,3-hexaméthylidisilazane (58,59 g, 0,36 mol) et du chlorotriméthylsilane (6,31g, 0,058 mol) à l'aide d'une seringue. On chauffe le milieu à reflux et sous agitation pendant 18h. Le milieu est ensuite distillé sous vide et on récupère une huile jaune.

**C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>**: 270,48 g/mol - **Rendement** : 86,8%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)  $\delta$  (ppm): 8,01 (m, 1H), 2,00 (m, 3H), 0,36 (s, 9H), 0,34 (s, 9H).

##### *Alkylation de la thymine.*

On place la thymine bis(triméthylsilyl)éther (10,01g, 37 mmol), et du 1,6-dibromohexane (27,02g, 110 mmol) et 20ml de DMF dans un montage sous argon. On porte à reflux pendant 24h. Après avoir laissé le milieu revenir à l'ambiante on ajoute 100ml d'eau distillée proche de 0°C. On extrait ensuite avec 150 ml de dichlorométhane. La phase organique est récupérée séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. On obtient une huile jaune. Cette huile est ensuite triturée à froid (-10°C) dans du pentane, ce qui entraîne l'apparition de cristaux blancs de 1-(6-bromohexyl)thymine. Le précipité est ensuite filtré, rincé au pentane puis séché sous vide primaire.

**C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: 289,17 g/mol - **Rendement**: 82 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)  $\delta$  (ppm): 8,48 (s, 1H); 6,88 (s, 1H); 3,69 (t, 2H); 3,41 (t, 2H); 1,93 (s, 3H); 1,87-1,80 (m, 2H); 1,78-1,70 (m, 2H); 1,57-1,46 (m, 2H); 1,43-1,31 (m, 2H).

*Synthèse du 1-(6-mercaptohexyl)thymine.*

Du 1-(6-bromohexyl)thymine (4g, 14 mmol) de la thiourée (1,16g, 15 mmol) et de l'éthanol anhydre (20 ml), sont placés dans un tricol sous argon et portés à reflux pendant 2h sous agitation. On laisse la température redescendre jusqu'à l'ambiante et on ajoute du pentaethylenhexamine 84% (3,72g, 16 mmol) dans 5 ml d'éthanol. On laisse agiter à température ambiante pendant 1h. On extrait ensuite le milieu avec du chloroforme et on lave la fraction organique à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  avant l'évaporation sous vide des solvants. On obtient une huile jaune puis des cristaux blancs après trituration à froid dans le pentane. Les cristaux sont séchés sous vide primaire.

**$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$** : 242,34 g/mol - **Rendement** : 67%

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): 8,00 (s, 1H); 6,97 (s, 1H); 3,69 (t, 2H); 2,51 (q, 2H); 1,93 (s, 3H); 1,77-1,52 (m, 4H); 1,50-1,25 (m, 5H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  (ppm): 164,5; 151,0; 140,6; 110,5; 48,3; 33,6; 28,9; 27,7; 25,8; 24,4; 12,3.

**IRTF-ATR** : 3136 w, 3002w, 2920m, 2848w, 2820w, 1632s, 1470m, 1420m, 1354m, 1266m, 1240m, 1218m, 1148w, 1116w, 1008w, 866m, 762m, 682m.

**II-4-5 Echange du ligand***Réaction d'échange par la voie classique.*

30ml d'une solution à  $0,674 \cdot 10^{-6}$  M de nanocristaux de CdSe (diamètre = 6,1 nm) dans le chloroforme sont placés dans un ballon sous argon. On ajoute alors du 1-(6-mercaptohexyl)thymine (67,2 mg, 0,28 mmol) et on chauffe à 50 °C pendant 3 jours. A l'issue de l'échange les nanocristaux perdent leur solubilité dans le chloroforme. On lave les nanocristaux au chloroforme pour enlever l'excès de 1-(6-mercaptohexyl)thymine et l'acide stéarique échangé. Les nanocristaux sont ensuite solubilisés dans du DMSO- $d_6$  pour la caractérisation par spectroscopie RMN. Taux d'échange par le MHT : 20%

*Réaction d'échange par assistée par micro-onde.*

17ml d'une solution à  $1,27 \cdot 10^{-6}$  M de nanocristaux de CdSe (diamètre = 6,1 nm) dans le chloroforme sont placés dans un ballon sous argon. On ajoute à cette solution du 1-(6-mercaptohexyl)thymine (70,1 mg, 0,29 mmol) et on place le tout dans un four à micro-ondes auquel on donne pour consigne une température de 45°C pour une puissance de 60W. On choisit une montée en température sur un laps de temps de 15 min, puis on laisse une heure à 45°C et pour finir une redescende à l'ambiante pendant 20 min. Les nanocristaux sont purifiés de la même manière que pour la réaction d'échange par voie classique. Taux d'échange par le MHT : 77%

## II-5 Bibliographie

1. Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401, (6754), 685-688.
2. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J., Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (18), 1519-1522.
3. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F., Dependence of regioregular poly(3-hexylthiophene) film morphology and field-effect mobility on molecular weight. *Macromolecules* **2005**, 38, (8), 3312-3319.
4. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors. *Nat. Mater.* **2006**, 5, (3), 222-228.
5. Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J., Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells. *Chem. Mater.* **2005**, 17, (8), 2175-2180.
6. Emge, A.; Bauerle, P., Molecular recognition properties of nucleobase-functionalized polythiophenes. *Synthetic Met.* **1999**, 102, (1-3), 1370-1373.
7. Bauerle, P.; Emge, A., Specific recognition of nucleobase-functionalized polythiophenes. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (4), 324-330.
8. Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D., A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using grignard metathesis. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (3), 250-253.
9. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M., Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (12), 4374-4376.
10. Zhai, L.; Pilston, R. L.; Zaiger, K. L.; Stokes, K. K.; McCullough, R. D., A simple method to generate side-chain derivatives of regioregular polythiophene via the GRIM metathesis and post-polymerization functionalization. *Macromolecules* **2003**, 36, (1), 61-64.
11. Wu, X. M.; Chen, T. A.; Zhu, L. A.; Rieke, R. D., Room-temperature stable 3-lithiothiophene – a facile synthesis of 3-functional thiophenes. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, (22), 3673-3674.

12. Smirnov, V. A.; Lipkin, A. E., Bromination of 2-acetylthiophene and its derivatives. *Khim. Geterotsikl.* **1973**, (2), 185-187.
13. Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D., Experimental evidence for the quasi-"living" nature of the grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes). *Macromolecules* **2005**, 38, (21), 8649-8656.
14. McCullough, R. D., The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (2), 93-116.
15. Liu, J. S.; Loewe, R. S.; McCullough, R. D., Employing MALDI-MS on poly(alkylthiophenes): Analysis of molecular weights, molecular weight distributions, end-group structures, and end-group modifications. *Macromolecules* **1999**, 32, (18), 5777-5785.
16. Sheina, E. E.; Liu, J. S.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D., Chain growth mechanism for regioregular nickel-initiated cross-coupling polymerizations. *Macromolecules* **2004**, 37, (10), 3526-3528.
17. Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M., Effect of molecular weight on spectroscopic and spectroelectrochemical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **1998**, 31, (15), 5051-5058.
18. Chen, T. A.; Wu, X. M.; Rieke, R. D., Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by rieke zind – their characterization and solid-state properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (1), 233-244.
19. Verilhac, J. M.; Pokrop, R.; LeBlevenec, G.; Kulszewicz-Bajer, I.; Buga, K.; Zagorska, M.; Sadki, S.; Pron, A., Molecular weight dependent charge carrier mobility in poly(3,3''-dioctyl-2,2' : 5',2''-terthiophene). *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (27), 13305-13309.
20. Hotta, S.; Rughooputh, D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, 20, (1), 212-215.
21. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R. A., Ed. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2000; pp 10815-10837.
22. Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L., Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, (18), 6371-6380.
23. Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bassler, H.; Porsch, M.; Daub, J., Efficient 2-layers LEDS on a polymer blend basis. *Adv. Mater.* **1995**, 7, (6), 551-554.

24. Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaenssens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S., Convenient synthesis and polymerization of 5,6-disubstituted dithiophthalides toward soluble poly(isothianaphthene): An initial spectroscopic characterization of the resulting low-band-gap polymers. *J. Polym. Sci. A1* **2003**, 41, (7), 1034-1045.
25. Barbillat, J.; Bougeard, D.; Buntinx, G.; Delhay, M.; Dhamelincourt, P.; Fillaux, F., Spectrométrie Raman. *Techniques de l'ingénieur* **1999**, pp 1-31.
26. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S., Vibrational properties of polyaniline - Isotope effects. *J. Phys. Chem. US* **1996**, 100, (17), 6998-7006.
27. Pron, A.; Rannou, P., Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, (1), 135-190.
28. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CDE CDE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (19), 8706-8715.
29. Peng, Z. A.; Peng, X. G., Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (1), 183-184.
30. Qu, L. H.; Peng, Z. A.; Peng, X. G., Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. *Nano Lett.* **2001**, 1, (6), 333-337.
31. Lamer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, (11), 4847-4854.
32. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545-610.
33. Protière, M., Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse. *Thèse de l'Université Joseph Fourier*, **2007**, 250p.
34. Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, 15, (14), 2854-2860.
35. Qu, L. H.; Peng, X. G., Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (9), 2049-2055.

36. Dollefeld, H.; Hoppe, K.; Kolny, J.; Schilling, K.; Weller, H.; Eychmuller, A., Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, (19), 4747-4753.
37. Nowick, J. S.; Chen, J. S.; Noronha, G., Molecular recognition in micelles – the roles of hydrogen-bonding and hydrophobicity in adenine thymine base-pairing in SDS micelles. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (17), 7636-7644.
38. Matsuura, K.; Ebara, Y.; Okahata, Y., Gas phase molecular recognition on nucleobase monolayers immobilized on a highly sensitive quartz-crystal microbalance. *Langmuir* **1997**, 13, (4), 814-820.
39. Witt, D.; Klajn, R.; Barski, P.; Grzybowski, B. A., Applications properties and synthesis of omega-functionalized n-alkanethiols and disulfides - the building blocks of self-assembled monolayers. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, (18), 1763-1797.
40. Marcus, S. H.; Miller, S. I., Hydrogen bonding in thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (16), 3719-3724.
41. Bimberg, D. et al., Landolt-Börnstein series: Crystal and solid state physics – Physics of group IV elements and III-V compounds and Physics of II-VI and I-VII compounds. Vol. III/17a and 17b, O. Madelung (Ed.), Springer (1982).
42. Taylor, J.; Kippeny, T.; Rosenthal, S. J., Surface stoichiometry of CdSe nanocrystals determined by Rutherford backscattering spectroscopy. *J. Clust. Sci.* **2001**, 12, (4), 571-582.
43. Kappe, C. O., Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, (46), 6250-6284.
44. Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F., Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (45), 15791-15800.
45. Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, (23), 9869-9882.
46. Bellamy, L. J., Carboxylic Acids. In *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall Ltd.: London, **1975**; Vol. 1, pp 198-200.
47. Wuister, S. F.; Donega, C. D.; Meijerink, A., Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (45), 17393-17397.

48. Kucur, E.; Bucking, W.; Giernoth, R.; Nann, T., Determination of defect states in semiconductor nanocrystals by cyclic voltammetry. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (43), 20355-20360.





# CHAPITRE III

## MISE EN ŒUVRE DES HYBRIDES, CARACTERISATION DES FILMS ET TESTS EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

---

<b>III-1 Introduction .....</b>	<b>p105</b>
<b>III-2 Caractérisation de l'interaction par liaisons hydrogène entre le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) et le 1-(6-mercaptohexyl)thymine.....</b>	<b>p106</b>
III-2-1 Détermination des constantes de dimérisation et d'association .....	p106
III-2-2 Effet des solvants sur la liaison hydrogène .....	p111
<b>III-3 Préparation des matériaux hybrides .....</b>	<b>p113</b>
III-3-1 Préparation des matériaux hybride par un procédé « one-pot » .....	p113
III-3-2 Préparation des matériaux hybride par la technique du dépôt couche par couche .....	p118
III-3-3 Paramètres expérimentaux influençant le dépôt couche par couche .....	p123
III-3-4 Etude de la morphologie des films .....	p127
III-3-5 Identification de la liaison hydrogène en tant que force de formation et de cohésion des films .....	p132
III-3-6 Mesures électrochimiques et spectroélectrochimiques .....	p133
<b>III-4 Tests des matériaux hybrides en cellules photovoltaïques.....</b>	<b>p138</b>
III-4-1 Fabrication des cellules .....	p138
III-4-2 Tests sous illumination .....	p140
III-4-3 Hybrides composé de P3(HT-co-ODAPHT) et de nanocristaux de CdSe recouverts par la pyridine ...	p143
<b>III-5 Conclusions.....</b>	<b>p147</b>
<b>III-6 Partie expérimentale .....</b>	<b>p148</b>
III-6-1 Préparation de l'hybride par la procédure « one-pot » .....	p148
III-6-2 Préparation de l'hybride par la technique du dépôt couche par couche .....	p148
III-6-3 Préparation des cellules photovoltaïques .....	p149
<b>III-7 Bibliographie .....</b>	<b>p151</b>



### III-1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la fabrication et à la caractérisation de composites moléculaires préparés à partir des composants dont la synthèse a été décrite en détail dans le chapitre II. De par la nature chimique des groupements fonctionnels introduits (dérivés de la diaminopyrimidine et de la thymine), le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) (P3(HT-co-ODAPHT)) et les nanocristaux fonctionnalisés par le 1-(6-mercaptohexyl)thymine (MHT) devraient être capables de s'auto-assembler par le biais de liaisons hydrogène intermoléculaires et former ainsi des matériaux hybrides ordonnés.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons, dans un premier temps, étudié de manière quantitative les interactions intermoléculaires entre les composants de l'hybride par des méthodes spectroscopiques (RMN, IRTF) classiquement utilisées dans le cas des liaisons hydrogène.

La mise en œuvre de l'hybride à partir de procédés en solution n'est pas simple sachant qu'il n'existe pas de solvants communs au P3(HT-co-ODAPHT) et aux nanocristaux fonctionnalisés par le MHT. En effet, le polymère porteur des groupements DAP est soluble dans le THF ou le chloroforme, c'est-à-dire les mêmes solvants que pour un P3HT classique, tandis que les nanocristaux une fois fonctionnalisés par la thymine ne sont plus solubles que dans des solvants polaires aprotiques tels que le DMSO et le DMF. De ce fait, nous allons être amenés à trouver d'autres méthodes de mise en œuvre permettant de contourner ce problème.

Le matériau hybride préparé sera ensuite caractérisé par des techniques spectroscopiques mais également par des techniques électrochimiques et spectroélectrochimiques afin de vérifier l'influence de l'organisation supramoléculaire sur les propriétés redox. Ce dernier point est crucial puisque ces matériaux sont destinés à être utilisés dans des cellules photovoltaïques où les propriétés redox des deux composants déterminent le fonctionnement des dispositifs. Enfin, les hybrides seront testés en cellules photovoltaïques.

### **III-2 Caractérisation de l'interaction par liaisons hydrogène entre le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-oxy-2,4-diaminopyrimidine)hexylthiophène) et le 1-(6-mercaptohexyl)thymine**

#### **III-2-1 Détermination des constantes de dimérisation et d'association**

L'interaction de type liaison hydrogène entre les nanocristaux fonctionnalisés par la thymine et le poly(3-hexylthiophène) fonctionnalisé par la diaminopyrimidine, est la force qui devrait conduire à la formation de l'hybride par auto-assemblage supramoléculaire.

La technique la plus simple à mettre en œuvre pour étudier cette interaction entre le polymère et les nanocristaux est la spectroscopie RMN. Cependant dans notre cas cette analyse va être difficile voire impossible pour plusieurs raisons.

La première est que l'ancrage des molécules de MHT à la surface des nanocristaux restreint leurs mobilités causant l'élargissement des signaux de RMN. De ce fait, et de part la nature macromoléculaire du polymère, le degré de liberté des deux groupements impliqués dans la reconnaissance moléculaire est limité. Par conséquent, le spectre RMN résultant en est affecté.

La seconde est que la réaction d'échange entre les ligands stéarates et le MHT n'est pas complète. La teneur en MHT peut être déterminée à partir du spectre RMN, mais la précision de cette valeur est limitée. Ceci ajoute une erreur supplémentaire à la détermination précise de la concentration en MHT dans les solutions étudiées.

Enfin, il est pratiquement impossible de trouver un solvant commun aux deux composants étudiés. De plus, l'emploi d'un mélange de solvants implique systématiquement l'usage d'un solvant à caractère accepteur ou donneur de liaisons hydrogène. La présence de tels solvants entraîne une perturbation supplémentaire des mesures.

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé d'étudier l'interaction entre le P3(HT-co-ODAPHT) et les molécules de MHT libres, en supposant que le résultat obtenu peut constituer une bonne estimation de la force de l'interaction menant à l'assemblage des nanocristaux fonctionnalisés et du polymère fonctionnalisé. Cette démarche est justifiée par le fait que le groupement thymine est séparé de la fonction d'ancrage (thiol) par un long espaceur alkyle.

Avant d'étudier en détail l'interaction entre le P3(HT-co-ODAPHT) et le MHT, nous allons donner une brève description des spécificités des liaisons hydrogène.

Une liaison hydrogène est formée par l'association entre un groupement donneur de proton A-H et un accepteur de proton B, A étant un atome électronégatif et B un atome électronégatif possédant une paire d'électrons libres ou un système insaturé possédant une orbitale électronique de type  $\pi$ . On peut généralement voir la liaison hydrogène comme un proton partagé entre deux paires d'électrons libres<sup>1</sup>.

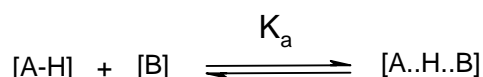
Dans cette approche, la liaison hydrogène est traitée comme une conséquence d'interactions acide-base entre A-H et B conduisant à un transfert de proton. Une liaison hydrogène peut impliquer un donneur et un accepteur, mais également un donneur pour

deux accepteurs (anglais : bifurcated) ou encore un donneur pour trois accepteurs (anglais : trifurcated)<sup>2</sup>.

La liaison hydrogène est une interaction que l'on peut décrire comme spécifique et directionnelle, elle est plus localisée qu'une autre interaction intermoléculaire faible. La liaison hydrogène est généralement linéaire mais une déviation est possible en particulier pour les systèmes où deux liaisons hydrogène ou plus, sont créées entre deux molécules en interaction. Enfin, la longueur totale de la liaison R(A-B) est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes A et B. Pour des liaisons hydrogène faibles, le rétrécissement de la distance entre les atomes est très faible. La différence entre la longueur de la liaison hydrogène et la somme des rayons de Van der Waals est un indicateur de la force de la liaison.

La liaison hydrogène est un phénomène associatif, ce qui se traduit par la diminution du nombre total de molécules libres et l'augmentation de la masse molaire moyenne (sauf dans le cas de liaisons hydrogène intramoléculaires)<sup>1</sup>.

La tendance des groupements A-H et B à former des liaisons hydrogène conduisant à la formation d'assemblages supramoléculaires peut être qualitativement décrite par la constante d'association c'est-à-dire la constante d'équilibre entre les espèces libres (non impliquées dans la liaison H) et les espèces en interaction :



Plusieurs techniques d'analyses spectroscopiques permettent l'observation des liaisons hydrogène parmi lesquelles la spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman) et la spectroscopie RMN sont les plus couramment utilisées.

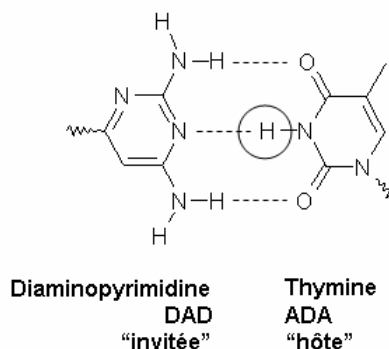
La sensibilité de la spectroscopie Raman et IR vis-à-vis de la liaison hydrogène s'explique par le fait que cette dernière entraîne des modifications significatives de la constante de force des vibrations impliquant les atomes participant à la liaison. Cependant, la RMN est spécialement adaptée à la détermination de la constante d'association<sup>3</sup>.

En effet, la position des signaux RMN des protons impliqués dans une liaison hydrogène va être modifiée car les paramètres d'écrantage sont modifiés par la formation de cette liaison. La RMN allie sensibilité, facilité de mise en œuvre et simplicité d'interprétation. Du point de vue de la RMN, le déplacement chimique d'un proton du donneur de liaison hydrogène (A-H) va le plus souvent se décaler vers les hauts ppm (bas champs) lorsque celui-ci est impliqué dans une liaison hydrogène. Le déplacement chimique observé pour le proton A-H correspond alors à la moyenne pondérée des déplacements chimiques des protons impliqués dans la liaison hydrogène et des protons libres. Ceci n'est possible que parce que l'analyse RMN est lente vis à vis de la formation et la rupture d'une liaison hydrogène<sup>3</sup>.

Afin de déterminer la constante d'association entre le P3(HT-co-ODAPHT) et le MHT il est d'abord nécessaire de déterminer la constante de dimérisation du MHT<sup>4</sup>. Ces deux mesures ne peuvent se faire que dans un solvant qui ne perturbe pas ou peu les liaisons hydrogène entre les groupements DAP et Thy et entre Thy et Thy. On travaille donc dans du chloroforme deutéré car ce solvant est relativement inerte<sup>5</sup> vis-à-vis de la liaison hydrogène à température ambiante. Pour cette étude on négligera la contribution de la fonction thiol

que porte le ligand, en effet le groupement S-H est un potentiel donneur et accepteur de liaison hydrogène mais de force modérée<sup>5</sup> comparée à la force des liaisons hydrogène entre les motifs DAP et Thy.

Le couple DAP/Thy est un système donnant lieu à trois liaisons hydrogène de type DAD-ADA (D=donneur de liaison hydrogène ; A= accepteur de liaison hydrogène). Pour les mesures par RMN il est nécessaire de définir une molécule « hôte » et une molécule « invitée » (« host » et « guest » en anglais), sachant que le proton que l'on observe est celui de l'hôte, dans notre cas il s'agit du proton imine de la thymine (Schéma 3-1).



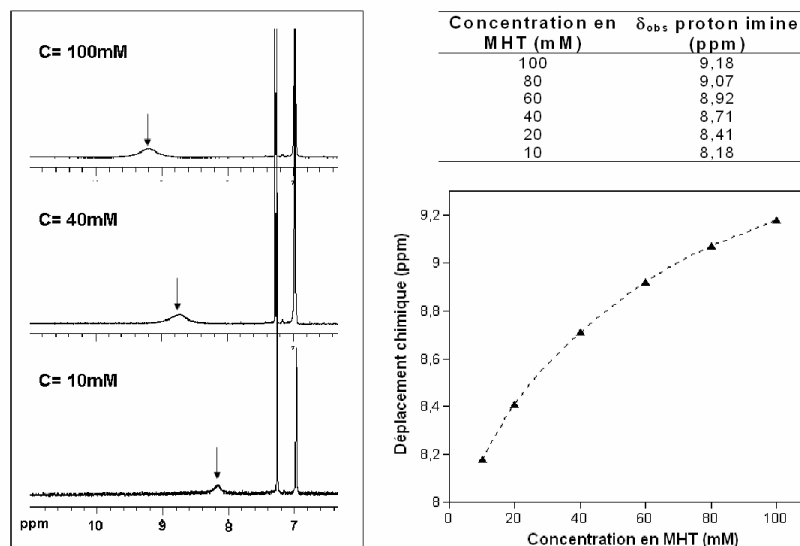
**Schéma 3-1** : Représentation des liaisons hydrogène établies entre le couple DAP-Thy, la DAP est définie comme la molécule « invitée », la Thy comme la molécule « hôte ». Le proton imine (entouré) est le proton qui va être suivi par  $^1\text{H}$  RMN.

#### Détermination de la constante de dimérisation du 1-(6-mercaptohexyl)thymine

Comme mentionné précédemment, on va déterminer dans un premier temps la constante de dimérisation de la thymine car cette molécule est capable de s'auto-assembler, en particulier par des liaisons hydrogène de type AD-DA. Pour ce faire, on prépare des solutions de MHT dans le chloroforme de différentes concentrations et on relève le déplacement chimique observé du proton imine,  $\delta_{\text{obs}}$ , pour chaque concentration. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3-1.

On observe ainsi qu'avec l'augmentation de la concentration, le déplacement chimique du proton imine se décale vers les hautes valeurs de ppm, ce qui correspond au fait que lorsque le proton de la fonction imine est impliqué dans la liaison hydrogène, la proximité d'un atome électro-négatif (groupement accepteur C=O) va entraîner la modification de son nuage électronique entraînant ainsi un déblindage caractéristique.

D'autre part, avec l'augmentation de la concentration, le signal du proton s'élargit, on peut l'expliquer par la diminution du degré de liberté du proton du fait de son implication dans la liaison hydrogène, modifiant ainsi les temps de relaxation de ces protons.



**Figure 3-1** : Gauche : spectres  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) partiels montrant l'évolution du déplacement chimique du proton imine en fonction de la concentration en MHT. Droite : (haut) tableau récapitulatif des valeurs des  $\delta_{obs}$  en fonction de la concentration en MHT ; (bas) évolution du  $\delta_{obs}$  en fonction de la concentration en MHT (triangle = points expérimentaux ; pointillés = ajustement au modèle).

L'extraction de la valeur de la constante de dimérisation se fait grâce à l'ajustement des points expérimentaux à une équation modèle<sup>6</sup> donnée ci-dessous.

<b>Definitions:</b> $\delta_m$ : déplacement chimique du monomère $\delta_d$ : déplacement chimique du dimère $\delta_{obs}$ : déplacement chimique observé $[H]$ : concentration totale en « hôte » $K_{dim}$ : constante de dimérisation	$\delta_{obs} = \delta_m + \left( \frac{\delta_d - \delta_m}{[H]} \right) \times \left[ A - (A^2 - [H]^2)^{1/2} \right]$ $A = [H] + \frac{1}{4K_{dim}}$
---	---

**Cadre 3-1** : Définitions des variables et équation permettant la détermination de la constante de dimérisation et du déplacement chimique maximum du dimère.

L'ajustement des points expérimentaux au modèle permet de déduire la constante de dimérisation  $K_{dim} = 8,3 \text{ M}^{-1}$ , le déplacement chimique maximum du dimère  $\delta_d = 10,7 \text{ ppm}$  et le déplacement chimique du monomère  $\delta_m = 7,82 \text{ ppm}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature<sup>4</sup>.

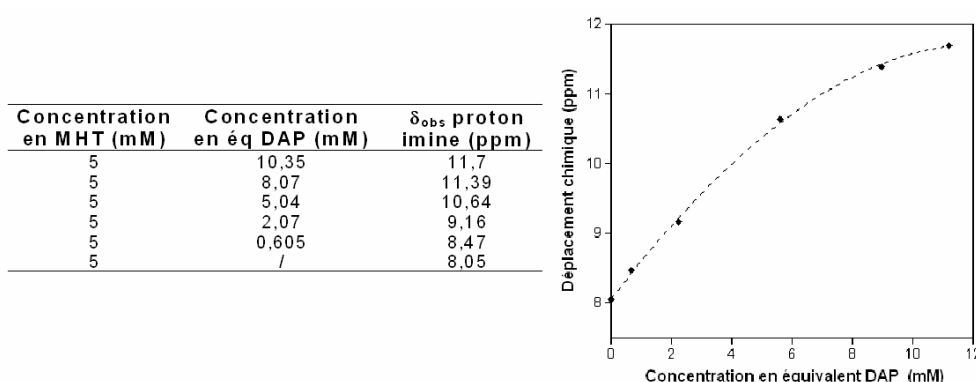
*Détermination de la constante d'association entre le P3(HT-co-ODAPHT) et le MHT.*

La détermination de la constante d'association se fait en partant de l'hypothèse que la liaison hydrogène entre le motif DAP et Thy est de stœchiométrie 1 : 1. Ce rapport peut être déterminé grâce à la RMN du proton par la méthode des variations continues (méthode de Job<sup>7</sup>). Cette méthode implique la préparation de solutions contenant en même temps le



composé hôte et invité en proportion variable avec  $[H]_0 + [G]_0$  constant. Le tracé du « Job plot » permet de déterminer le rapport  $[H]:[G]$  pour lequel le déplacement chimique du proton observé est maximum. Cette expérience bien qu'essentielle est néanmoins très coûteuse en composants, nous sommes donc parti du principe que les motifs de reconnaissance utilisés dans le cadre de cette étude, déjà bien connus dans la littérature, donnent lieu à une stœchiométrie 1 : 1<sup>4</sup>.

La constante d'association entre la DAP et la Thy va être estimée en faisant varier la concentration en DAP pour une concentration en MHT constante (5 mM), les variations du déplacement chimique du proton imine sont donc directement liées à l'ajout du motif de reconnaissance complémentaire et à l'établissement des trois liaisons hydrogène (Figure 3-2).



**Figure 3-2 :** Gauche : tableau récapitulatif des valeurs des concentrations en MHT et en équivalent DAP ainsi que les déplacements chimiques observés. Droite :  $\delta_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en équivalents DAP (losanges = point expérimentaux; pointillés = ajustement au modèle).

Là encore, on observe qu'avec l'augmentation de la concentration en équivalents DAP le déplacement chimique du proton imine se déplace vers les hautes valeurs de ppm mais cette fois-ci l'ampleur de ce déplacement est plus importante que dans le cas de la dimérisation du MHT. L'extraction de la valeur de la constante d'association se fait grâce à l'ajustement des points expérimentaux à un modèle qui intègre la constante de dimérisation précédemment déterminée<sup>6</sup> (Cadre 3-2).

<p><math>[G]</math>: concentration totale en « invité » (anglais : guest)</p> <p><math>\delta_{\text{HG}}</math>: déplacement chimique maximum du complexe « hôte-invité » (host-guest)</p>	$[G] = \frac{1}{(B-1)^2} \times \left[ [H]B^3 + B^2 \left[ \frac{2K_{\text{dm}}}{K_a^2} - 2[H] - \frac{1}{K_a} \right] + B \left( [H] + \frac{1}{K_a} \right) \right]$ $B = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_m}{\delta_{\text{HG}} - \delta_m}$
---	---

**Cadre 3-2 :** Définitions des variables et équation permettant la détermination de la constante d'association et du déplacement chimique maximum du complexe « hôte/invité ».

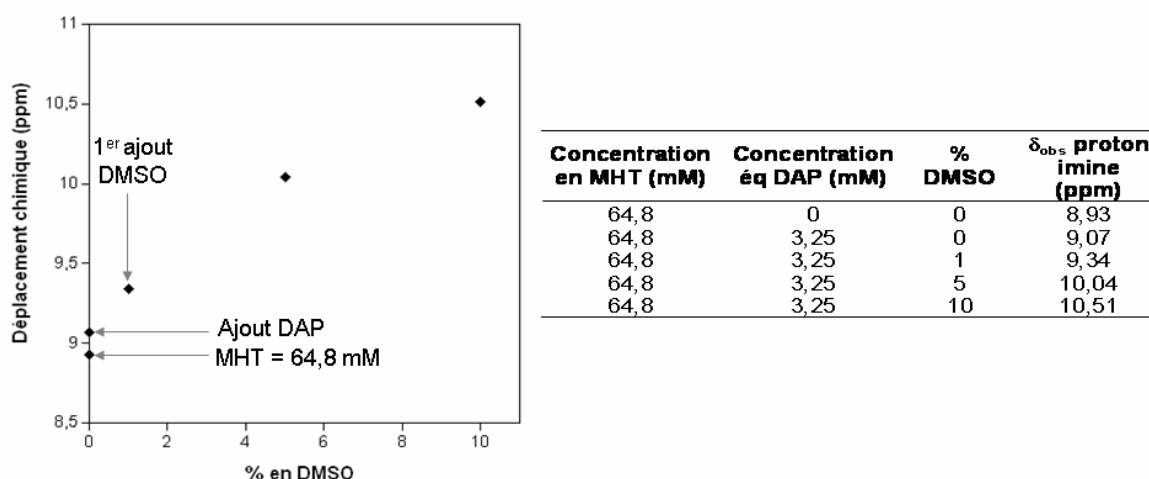
On en déduit les valeurs de la constante d'association  $K_a = 850 \text{ M}^{-1}$ , et du déplacement chimique maximum du complexe DAP:Thy,  $\delta_{\text{HG}} = 12,4 \text{ ppm}$ . Cette valeur de  $K_a$  est plutôt

élevée et est cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des systèmes similaires (ex : N-propylthymine/dodecyldiaminotriazine<sup>4</sup>  $K_a=890 \text{ M}^{-1}$ ).

Pour conclure, la valeur élevée de la constante d'association,  $K_a$ , indique clairement que les liaisons hydrogène entre les groupements DAP et Thy peuvent conduire à la formation d'un assemblage supramoléculaire entre le P3(HT-co-ODAPHT) et les nanocristaux de CdSe fonctionnalisés par le MHT. Néanmoins, ceci n'est vrai que si le greffage du MHT à la surface des nanocristaux ne perturbe que peu l'aptitude des fonctions thymine à former des liaisons hydrogène avec le motif DAP.

### III-2-2 Effet des solvants sur la liaison hydrogène

Comme mentionné précédemment, l'inexistence d'un solvant commun au polymère et aux nanocristaux implique l'utilisation d'un mélange de solvants pour la mise en œuvre de l'hybride. Le DMSO, ou un solvant similaire, est un des composants obligatoires dans ce mélange de solvants. Cependant, sa présence va perturber fortement la reconnaissance des nanocristaux par le polymère, car le DMSO est un solvant qui possède un fort caractère accepteur de liaison hydrogène grâce à sa fonction sulfoxyde<sup>5</sup>. Cette fonction va donc être en compétition avec la DAP (si on se place du point de vue de la molécule « hôte ») pour la formation de liaisons hydrogène avec la thymine. Nous avons réalisé une expérience afin de mettre en évidence le caractère compétitif du DMSO. Plusieurs solutions ont été préparées avec des concentrations fixes en P3(HT-co-ODAPHT) et en MHT dans le  $\text{CDCl}_3$  auxquelles a été ajouté un pourcentage (exprimé en volume) variable en DMSO. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-3.



**Figure 3-3** : Effet de l'ajout de DMSO sur la position du déplacement chimique du proton imine de la thymine, pour une concentration fixe en MHT (64,8 mM) et en équivalent DAP (3,25 mM).

L'ajout du polymère fonctionnalisé à la solution de MHT provoque l'augmentation du déplacement chimique du proton imine conformément à ce que l'on a pu observer précédemment. L'ajout d'une petite quantité de DMSO (1%) pour des concentrations identiques en équivalent DAP et Thy va provoquer une augmentation du déplacement

chimique du proton imine, ce qui montre bien que le DMSO agit comme un partenaire à l'établissement d'une liaison hydrogène avec la thymine.

Cette expérience montre clairement que le DMSO peut être un inhibiteur de la reconnaissance moléculaire entre la DAP et la Thy. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il est possible de solubiliser les nanocristaux lorsqu'ils sont recouverts par le ligand MHT, la thymine ayant tendance à dimériser, seuls des solvants à caractère accepteur de liaisons hydrogène comme le DMSO et le DMF peuvent empêcher l'agrégation des nanocristaux en solution.

Si l'on envisage de travailler avec un mélange de solvants de type DMSO/ $\text{CHCl}_3$  ou DMF/ $\text{CHCl}_3$ , on va donc être confronté à plusieurs problèmes. Le plus évident est lié au diagramme de phase d'un tel mélange, qui implique que la composition de la phase vapeur en équilibre avec la solution va être enrichie par le composant le plus volatil (chloroforme). D'un point de vue cinétique, ceci se traduit par une vitesse d'évaporation plus grande pour le chloroforme comparé au DMSO (ou DMF) menant à un enrichissement en DMSO (ou DMF) au cours du processus de mise en œuvre du composite. Cet enrichissement en DMSO ou DMF va provoquer d'une part la précipitation du polymère et d'autre part va empêcher la reconnaissance entre les motifs DAP et Thy.

La fabrication de matériaux hybrides par la voie classique du mélange des deux composants en solution est donc rendue difficile du fait de leurs solubilités respectives. Kondo *et al.*<sup>8</sup> ont étudié les variations de la constante d'association entre l'acide barbiturique et la mélamine en fonction des solvants utilisés. Ils ont montré que l'ajout d'un solvant accepteur de liaisons hydrogène tel que le DMF ou le DMSO à hauteur de 10 % à une solution dans le chloroforme est suffisant pour faire chuter la constante d'association d'un facteur 5 (par rapport aux mêmes molécules dans le  $\text{CHCl}_3$ ) dans le cas du DMF et 14 dans les cas du DMSO. Dans ces deux cas, toute reconnaissance est empêchée pour des mélanges à 50% en solvants accepteurs de liaisons hydrogène.

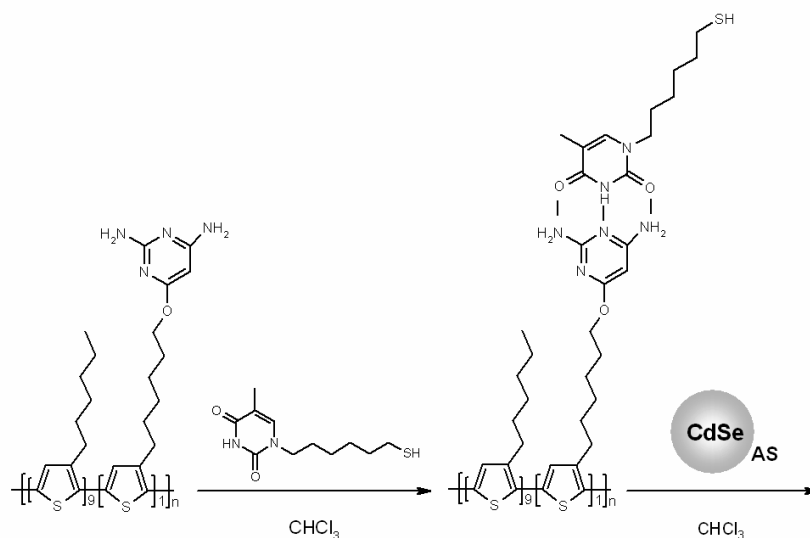
### III-3 Préparation des matériaux hybrides

#### III-3-1 Préparation des matériaux hybrides par un procédé « one-pot »

Les possibilités de mise en œuvre de l'hybride à partir de solutions sont réduites ; néanmoins, nous avons mis au point un protocole détourné qui permet de s'affranchir de la présence de DMSO ou de DMF. Ce procédé repose sur la reconnaissance au préalable du polymère fonctionnalisé et du ligand MHT suivi de l'ajout des nanocristaux non fonctionnalisés, le tout dans le chloroforme (Schéma 3-2).

Dans un premier temps, le polymère P3(HT-co-ODAPHT) est placé en solution dans du chloroforme, puis le MHT est ajouté et le milieu est laissé quelques minutes sous agitation. Les nanocristaux recouverts par les molécules de stéarate sont ensuite ajoutés en solution dans le chloroforme. On laisse le milieu sous agitation à température ambiante et sous argon pendant 3 jours. Le protocole expérimental de la fabrication de cet hybride est donnée dans la partie expérimentale en fin de chapitre (§ III-5-1).

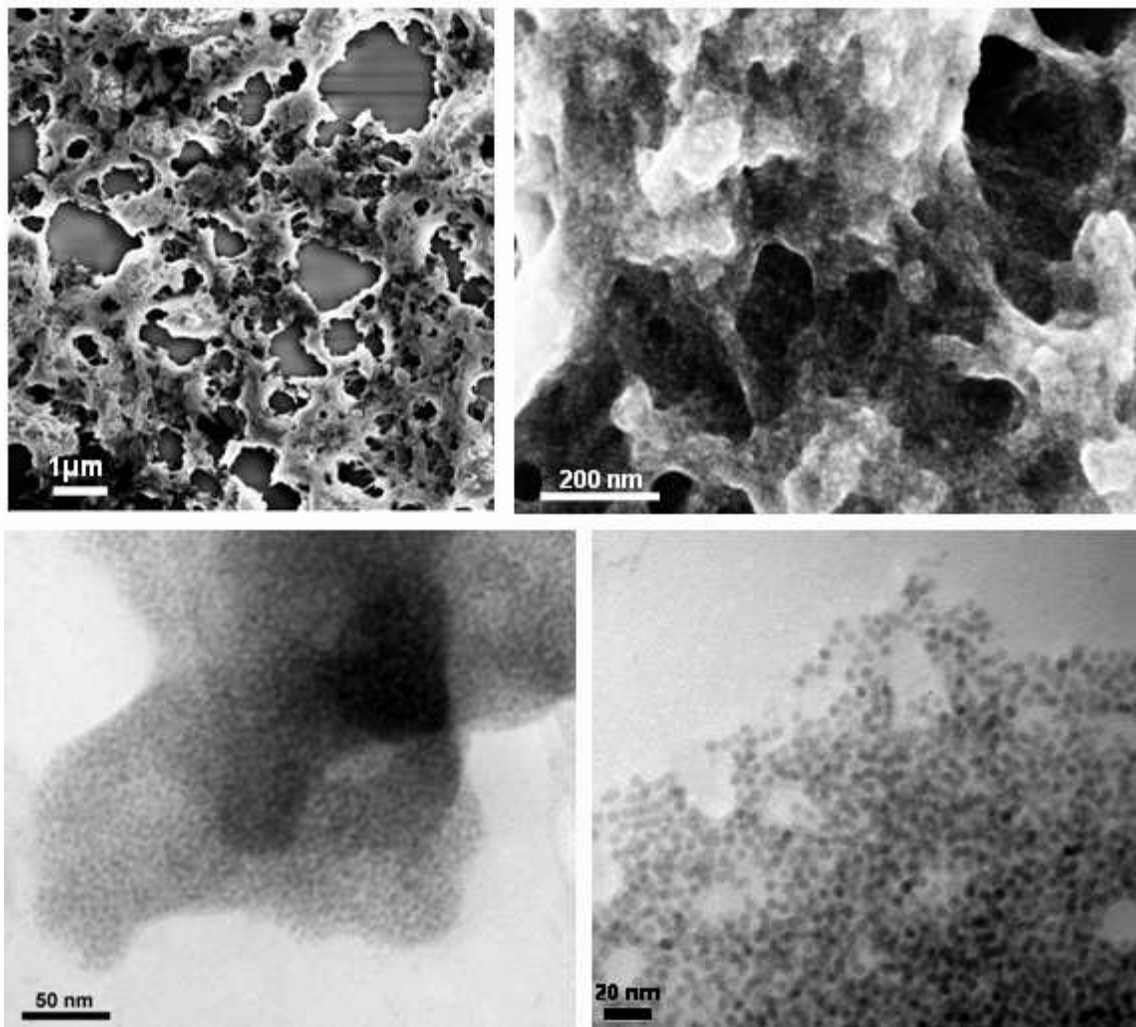
De cette manière on espère dans le même temps procéder à l'association des motifs de reconnaissance et à l'échange des stéarates à la surface des nanocristaux. A l'issue de la réaction, une petite quantité du milieu brut est déposée sur une lame de verre, et le solvant est évaporé.



**Schéma 3-2** : Préparation des matériaux hybrides par le procédé « one-pot ».

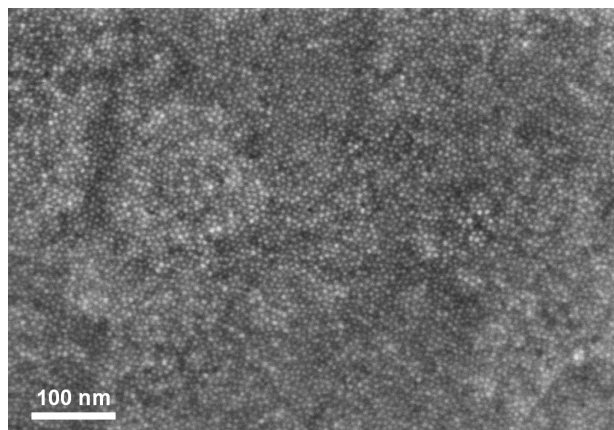
Le film formé est ensuite rincé avec du chloroforme propre ce qui va entraîner la dissolution d'une partie du film l'autre partie étant constituée d'agrégats insolubles. On suppose que la fraction insoluble du film, est constituée d'un réseau tridimensionnel de nanocristaux et de P3(HT-co-ODAPHT) et que la fraction soluble est composée de MHT qui n'a pas complexé la surface des nanocristaux, d'acide stéarique et de P3(HT-co-ODAPHT) non associé avec les nanocristaux fonctionnalisés. Les agrégats tridimensionnels du composite P3(HT-co-ODAPHT) - CdSe/MHT sont isolés puis déposés sur un substrat en silicium en vue de leur observation par microscopie électronique à balayage (MEB). Une fraction du composite est également déposée sur une grille en cuivre comportant une fine couche de carbone

amorphe pour une analyse par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 3-4).



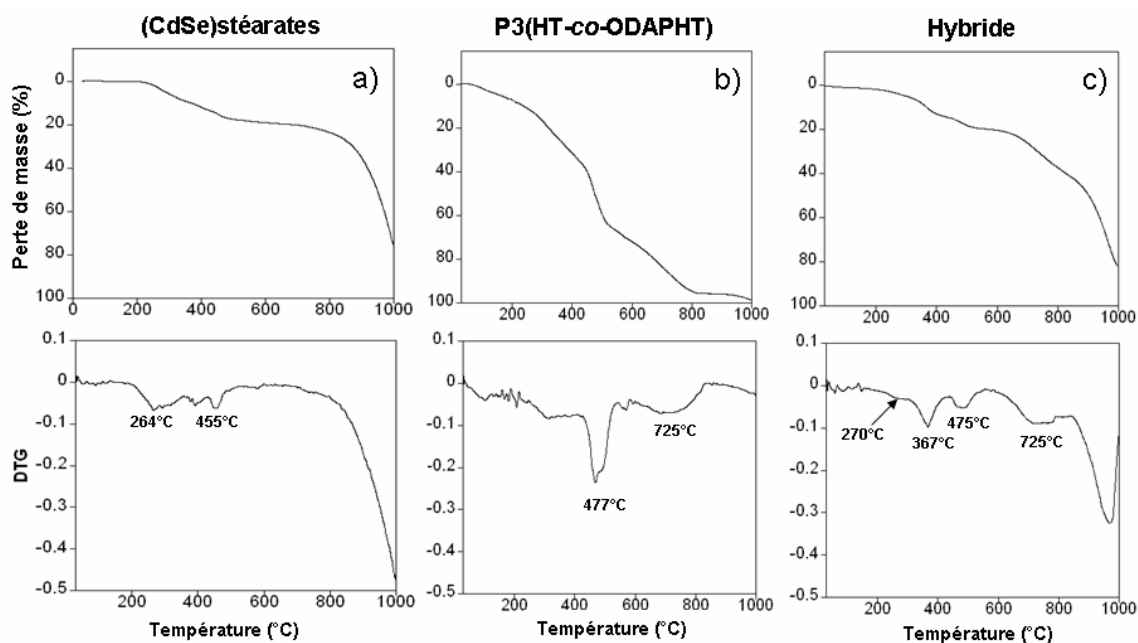
**Figure 3-4** : Images MEB (en haut) de l'hybride, on discerne en blanc les nanocristaux. Images MET (en bas) de l'hybride, les nanocristaux sont en noir.

De ces deux analyses, on tire les mêmes conclusions : on est bien en présence d'une phase dense de nanocristaux de CdSe uniformément distribués dans la matrice de P3(HT-co-ODAPHT). Les nanocristaux sont clairement identifiables sur les deux types d'images. La morphologie du composite moléculaire obtenu est de type spongieuse, allure qui ne correspond pas à l'allure des couches composées des nanocristaux seuls. En effet, lorsque ces derniers sont déposés sur un substrat et que le film est formé par évaporation du solvant, ils ont tendance à former des structures où l'on retrouve des motifs « hexagonal compact » comme le montre le cliché MEB Figure 3-5.



**Figure 3-5 :** Dépôt de nanocristaux CdSe-Thy de diamètre 6,1 nm sur un substrat en ITO (anglais : Indium Tin Oxide).

Afin de déterminer la composition précise de ces hybrides, la méthode la plus adaptée dans notre cas est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Nous avons donc analysé d'abord les nanocristaux de CdSe recouverts par les ligands stéarates, le P3(HT-co-ODAPHT) puis le matériau hybride (Figure 3-6).



**Figure 3-6 :** Thermogrammes et dérivées des thermogrammes de nanocristaux de CdSe (diamètre 5,7 nm) recouverts par des molécules de stéarate (a) du polymère P3(HT-co-ODAPHT) (b) et de l'hybride (c).

Le thermogramme des nanocristaux seuls montre que la dégradation des ligands se produit sur la gamme de 200°C-600°C et qu'elle implique un procédé en plusieurs étapes (pics DTG). La fraction massique des ligands est estimée alors à 19,2%.

La décomposition du polymère est également un processus en plusieurs étapes dont on retiendra les deux principales à 477°C et aux environs de 725°C (pics DTG) correspondant

à la décomposition des chaînes alkyles et du squelette polythiophène respectivement. Ce comportement est typique des PATs <sup>9,10</sup>.

Le thermogramme de l'hybride est bien sûr plus complexe. Si l'on considère qu'à 800°C la partie organique de l'hybride est dégradée, le taux de nanocristaux de CdSe « nus » est alors estimé à 62,7 %, ce qui donne donc 37,3 % de composés organiques comprenant le polymère et les ligands (stéarate + MHT).

Les nanocristaux utilisés pour la formation de l'hybride comportent 19,2 % de ligands à leur surface. Si l'on suppose que le nombre de ligands à la surface des nanocristaux est invariant, la fraction massique totale de ligands dans l'hybride est donc de 12,5%. La fraction massique de polymère peut donc être estimée à 24,8%.

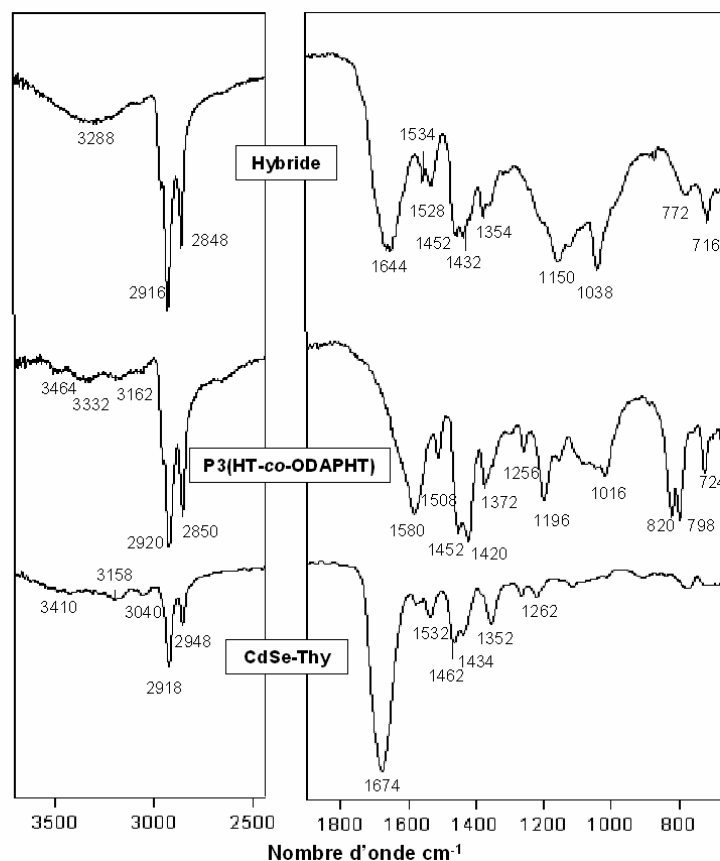
Le ligand thymine est identifié dans l'hybride par l'analyse de la DTG, en effet on note la présence d'un pic DTG à 367 °C qui peut correspondre au MHT (*cf.* thermogramme du MHT § II-3-3-2).

Le ratio initial polymère/nanocristaux utilisé pour la formation de l'hybride est de 1 : 1 en poids. L'ATG permet de remonter au ratio dans l'hybride, il est estimé à 1 : 3 en poids, ce qui veut dire que l'hybride fabriqué est enrichi en nanocristaux.

Afin de démontrer que la reconnaissance moléculaire par des liaisons hydrogène intermoléculaires est responsable de la cohésion de l'hybride formé, nous avons effectué le spectre infrarouge des agrégats, et nous l'avons comparé aux spectres IR du polymère P3(HT-co-ODAPHT) et des CdSe-Thy (Figure 3-7).

Le spectre obtenu est complexe, ce qui n'est pas surprenant car le composite est constitué d'un mélange d'espèces de natures différentes. Les bandes IR attribuables aux groupements aliphatiques (2916, 2850, 1452 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) ne sont pas significatives de la présence du polymère car ces bandes sont également communes au MHT, et aux stéarates. Cependant l'allure générale du spectre de l'hybride est plus proche de celle du polymère que celle des nanocristaux non fonctionnalisés ou des nanocristaux fonctionnalisés, notamment dans la région 1500-800  $\text{cm}^{-1}$ .

On observe un certain nombre d'éléments qui permettent de confirmer la présence du polymère. Du fait de l'interaction par des liaisons hydrogène entre les différents composants, plusieurs bandes sont modifiées (en intensité et en nombre d'onde) par rapport aux spectres des composants de l'hybride. Dans la région 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du composite, où l'on trouve les bandes caractéristiques des elongations N-H, il n'apparaît plus qu'une seule bande large et assez intense à 3288  $\text{cm}^{-1}$ , alors que quelques bandes peu résolues apparaissent sur les spectres du P3(HT-co-ODAPHT) et des nanocristaux fonctionnalisés. Ces différences peuvent être expliquées par la formation d'une liaison hydrogène entre les fonctions DAP et Thy.



**Figure 3-7 :** Spectre infrarouge de l'hybride (haut) du P3(HT-co-ODAPHT) (milieu) et des nanocristaux de CdSe-Thy (bas).

D'une manière générale, l'établissement d'une liaison hydrogène entre un groupement donneur et accepteur se traduit par des modifications de leurs bandes. Typiquement, un donneur A-H va voir ses bandes dues à l'élongation se déplacer vers les plus basses fréquences, et leurs intensités peuvent être augmentées de plusieurs ordres de grandeur. Cette diminution de la fréquence est une traduction de la diminution de la constante de force du mode élongation des N-H dû à leurs implications dans des liaisons hydrogène (affaiblissement de la liaison). Ainsi, l'élargissement et le recouvrement des bandes dans la région correspondant aux modes d'élongation des N-H dans le spectre du composite montre l'existence de liaisons hydrogène entre le groupement DAP et Thy. Une autre manifestation de l'implication de groupements dans la liaison hydrogène est la position de la bande du carbonyle (élongation) de la thymine qui se déplace de  $1674 \text{ cm}^{-1}$ , dans le spectre des nanocristaux fonctionnalisés, à  $1644 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du composite.

En conclusion, cette méthode simple de fabrication d'un matériau hybride assemblé par voie supramoléculaire, permet l'obtention d'un matériau dans lequel les nanocristaux sont dispersés de manière uniforme dans la matrice polymère. En revanche, du fait de son insolubilité le composite est difficile à manipuler si on envisage de l'utiliser pour des applications photovoltaïques. Nous nous sommes donc tourné vers une alternative à cette mise en œuvre qui va nous permettre de réaliser un film homogène dont on peut contrôler l'épaisseur et la composition tout en s'affranchissant de l'incompatibilité des solvants des deux composants : le dépôt couche par couche.



### III-3-2 Préparation des matériaux hybrides par la technique du dépôt couche par couche

La technique du dépôt couche par couche (« layer-by-layer » en anglais) est par définition une méthode qui permet l'obtention d'un système multicouche. La toute première expérience de dépôt couche par couche remonte 1966 et est attribuée à Iler<sup>11</sup> mais cette technique n'est réellement rendue populaire qu'à partir des travaux de Decher et Hong en 1991<sup>12</sup>. Depuis, elle connaît un vif succès car cette technique présente de nombreux avantages. L'instrumentation nécessaire à sa mise en place est simple ainsi que la réalisation des multicouches, en effet, elle consiste simplement à tremper alternativement un substrat donné dans des solutions contenant les composés à déposer. Cette technique utilise traditionnellement des interactions électrostatiques comme force d'assemblage du film ce qui implique souvent que les espèces utilisées soient solubles dans l'eau et qu'elles soient chargées, mais d'autres interactions peuvent être employées, pour en citer quelques-uns : liaison hydrogène<sup>13</sup>, réaction étape par étape<sup>14</sup>, procédé sol-gel<sup>15</sup>, reconnaissance moléculaire<sup>16</sup>, électrochimie<sup>17</sup>... etc.

Le dépôt couche par couche par l'intermédiaire de liaisons hydrogène a été découvert simultanément par Stockton et Rubner<sup>18</sup> et Wang *et al.*<sup>19</sup> en 1997. L'intérêt majeur de la liaison hydrogène sur l'interaction électrostatique est que l'on peut travailler avec des solvants organiques. C'est donc une technique très appropriée au dépôt du composite étudié puisque le polymère de même que les nanocristaux sont solubles dans des solvants organiques. D'autre part, puisque le dépôt couche par couche est un procédé de fabrication étape par étape, c'est-à-dire que les nanocristaux et le polymère sont déposés les uns après les autres, on s'affranchit par la même occasion du problème lié à l'incompatibilité des solvants des deux composants.

#### *Substrats*

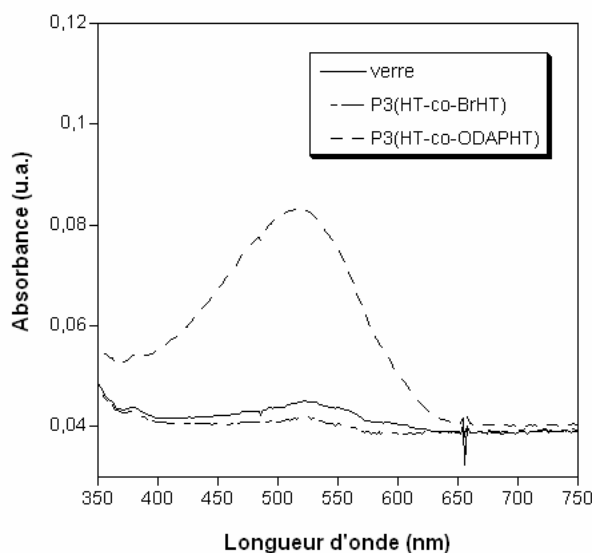
Généralement, les substrats utilisés pour le dépôt couche par couche nécessitent un traitement spécifique qui modifie la nature chimique de leur surface afin de permettre à la première couche d'adhérer. Dans le cas des procédés par voie électrostatique, on retrouve couramment le poly(éthylèneimine) (PEI)<sup>20</sup>, et le poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDDA)<sup>21</sup>. Dans le cas des liaisons hydrogène c'est également une nécessité et on trouve des surfaces fonctionnalisées par du PEI<sup>22</sup> ou encore par des monocouches auto-assemblées utilisant par exemple le (4-aminobutyl)diméthyl-méthoxysilane<sup>23</sup>.

Dans notre cas, il se trouve que le polymère fonctionnalisé par les fonctions diamino-pyrimidine adhère sur le verre et sur l'ITO sans traitement préalable de la surface. On peut supposer que cette adhérence naturelle du polymère est due à la présence des groupements amines du motif DAP. En effet, la composition de l'ITO peut être décrite par la relation :  $x.\text{In}_2\text{O}_3 + (1-x).\text{SnO}_2$  ( $0 < x < 1$ ), ce qui veut dire qu'il présente à sa surface des atomes d'oxygène qui sont des sites potentiels de formation de liaisons hydrogène avec les fonctions amines du polymère. Il en est de même pour le verre dont le composant majoritaire est la silice  $\text{SiO}_2$  : là encore, les atomes d'oxygène de la surface (sous la forme

d'oxyde ou d'hydroxyde) peuvent agir comme des groupements accepteurs de liaisons hydrogène pour les amines ou donneurs pour les imines. Enfin, des substrats en silicium comportant un oxyde natif ( $\text{SiO}_2$ ) à leur surface peuvent également être utilisés.

Cette aptitude du polymère constitue un très grand avantage puisqu'elle nous permet de nous affranchir de cette étape de fonctionnalisation des substrats et ainsi d'éviter d'éventuelles perturbations liées à la présence d'espèces chimiques à l'interface ITO-couche active des cellules photovoltaïques élaborées par la suite.

Une expérience très simple a été réalisée afin de montrer que l'adhérence du polymère sur des substrats comme le verre ou l'ITO est bien due aux fonctions DAP présentes dans le polymère fonctionnalisé. Deux substrats ont été préparés et nettoyés de manière identique, à savoir 15 min aux ultrasons dans de l'éthanol, 15 min aux ultrasons dans un bain d'acétone, rinçage à l'acétone et séchage sous flux d'argon. Ces deux substrats sont ensuite plongés pendant 5 minutes dans une solution de polymère non fonctionnalisé le P3(HT-co-BrHT) et dans une solution de P3(HT-co-ODAPHT) dans le chloroforme. Les deux substrats sont ensuite rincés au chloroforme et séchés sous flux d'argon, leurs spectres d'absorption UV-vis sont présentés Figure 3-8.



**Figure 3-8 :** Mise en évidence par spectroscopie d'absorption UV-vis de l'adsorption d'une couche de P3(HT-co-ODAPHT) sur le verre grâce à l'interaction spécifique entre les groupements DAP et les atomes de la surface du verre. On notera que le copolymère non fonctionnalisé P3(HT-co-BrHT), est totalement enlevé à l'étape de rinçage comme le révèle l'absorbance négligeable dans la gamme spectrale étudiée.

On constate que dans le cas du polymère non fonctionnalisé le rinçage enlève totalement le film formé, aucune adhérence n'est observée sur le verre. A l'inverse, le polymère présentant les fonctions DAP est bien visible sur le spectre UV-vis par la présence de l'absorbance à 510 nm (transition  $\pi$ - $\pi^*$ ) et ce malgré le rinçage au chloroforme. Ceci montre bien que les groupements DAP sont responsables de l'adhérence du polymère sur les substrats étudiés.

Les nanocristaux fonctionnalisés par la thymine quant à eux ne présentent pas d'adhérence sur le verre et l'ITO.

Par la suite, les films seront donc systématiquement déposés avec le P3(HT-co-ODAPHT) comme première couche, le polymère jouant ainsi le double rôle de couche d'accroche vis-à-vis des substrats tels que l'ITO, le verre et le silicium oxydé en surface et vis-à-vis des nanocristaux.

#### *Choix des solvants*

Le polymère est mis en solution dans du chloroforme, solvant adapté à la mise en œuvre des poly(alkylthiophènes). La sélection d'un solvant (ou d'un mélange de solvant) approprié pour le dépôt des couches de nanocristaux est plus délicate. Comme on l'a vu précédemment, les nanocristaux fonctionnalisés par le MHT sont seulement solubles dans des solvants capables d'établir des liaisons hydrogène avec les groupements thymine. La présence de tels solvants (ex. DMSO) va diminuer la constante d'association entre le P3(HT-co-ODAPHT) et le MHT et perturber la reconnaissance moléculaire entre les deux constituants du composite.

Hao et Lian<sup>22</sup> ont déposé un poly(4-vinylpyridine) et des nanocristaux de CdSe fonctionnalisés par l'acide mercaptobenzoïque grâce aux liaisons hydrogènes entre les acides carboxyliques à la surface des nanocristaux et les azotes du cycle pyridine du polymère. Les nanocristaux de CdSe fonctionnalisés étaient dispersés dans un mélange DMF : Méthanol (10 :1). Bien qu'aucune discussion concernant le choix des solvants ne soit faite dans cette publication, les résultats semblent indiquer que le mélange DMF/MeOH peut être approprié à des systèmes similaires.

Dans une publication plus récente, Zhang *et al.*<sup>23</sup> se penchent sur ce problème plus en détail. Les auteurs ont étudié deux polymères, le poly(4-vinylpyridine) et le poly(4-vinylphénol), assemblés couche par couche grâce à la liaison hydrogène entre les groupements pyridine et phénol. Ils démontrent que la croissance du film peut être modulée en faisant varier la composition des solvants utilisés pour solubiliser les polymères, plus précisément en augmentant le taux de DMF de 0 à 50% dans des mélanges DMF/éthanol. Leurs résultats montrent que lorsque le taux de DMF augmente, les quantités de polymères déposés diminuent jusqu'à devenir nulle pour un taux de 45%. Si on interprète ces résultats du point de vue du caractère accepteur et donneur de liaisons hydrogène des solvants, on voit qu'augmenter la proportion de DMF revient à augmenter le caractère accepteur des solvants et donc à défavoriser l'établissement de la liaison hydrogène entre le poly(4-vinylphénol) et le poly(4-vinylpyridine).

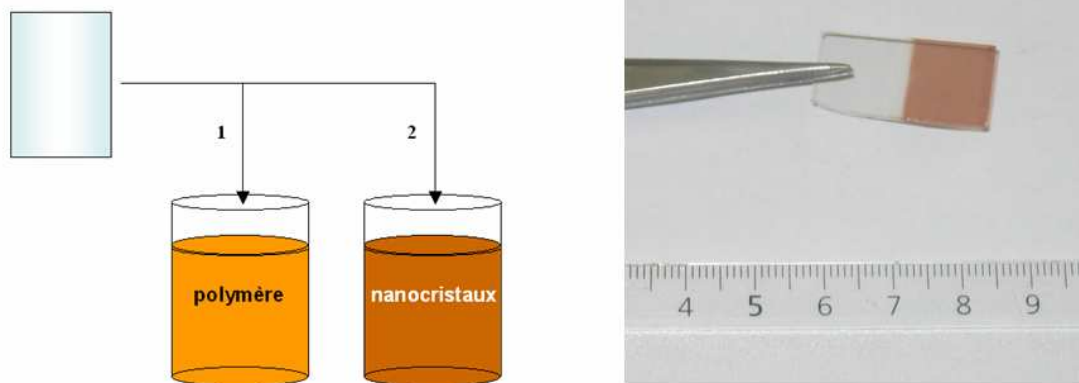
Il apparaît donc qu'un mélange de solvants à base de DMF et d'alcools aliphatiques peut être approprié au dépôt couche par couche de nanocristaux fonctionnalisés par la thymine avec le P3(HT-co-ODAPHT). Ainsi, l'utilisation à la place du DMSO d'un mélange DMF/MeOH est avantageuse parce que le DMF est accepteur de liaisons hydrogène plus faible que le DMSO<sup>5</sup>. De plus, les interactions entre les groupements participant au processus de reconnaissance moléculaire (DAP, Thy) et le solvant (DMF) peuvent être significativement modulées en variant la proportion de MeOH utilisé.

Finalement, il est apparu que le ratio DMF:MeOH 10:1 initialement utilisé par Hao et Lian<sup>22</sup> pour leur dépôt couche par couche est également approprié aux dépôts des nanocristaux de CdSe recouverts par la thymine utilisés dans le cadre de cette étude.

#### *Protocole de fabrication des films par dépôt couche par couche*

L'intérêt de la méthode de dépôt couche par couche repose sur la flexibilité de nombreux paramètres tels que le temps de trempage dans les deux solutions, la concentration des espèces et bien sûr le nombre de couches que l'on souhaite déposer. Un autre très grand avantage de cette technique repose sur le fait que l'on consomme très peu de matière contrairement à la technique du dépôt à la tournette (spin-coating en anglais) qui génère beaucoup de pertes en matériaux. Dans le cas du dépôt couche par couche, on ne consomme approximativement que ce que l'on dépose.

Le protocole d'élaboration du film est très simple puisqu'il s'agit de tremper alternativement un substrat donné dans une solution de polymère fonctionnalisé puis dans une solution de nanocristaux fonctionnalisés avec, entre chaque étape de trempage dans les solutions, une étape de rinçage et de séchage sous flux d'argon. Cette séquence peut être répétée jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. Les temps de trempage sont variables, de même que les concentrations des solutions. Le film obtenu est de bonne qualité car aucun défaut n'est visible à l'œil nu (Figure 3-9).



**Figure 3-9** : Protocole de fabrication du film par la méthode du dépôt couche par couche : le substrat est d'abord trempé dans la solution de polymère puis rincé au  $\text{CHCl}_3$  et séché avant d'être trempé dans la solution des nanocristaux, rincé au  $\text{CHCl}_3$  et séché (gauche). Ce cycle est répété jusqu'à l'obtention du nombre de bicouches désirées. Photographie d'un film réalisé par dépôt couche par couche constitué de 10 bicouches de polymère/nanocristaux sur un substrat en verre (droite).

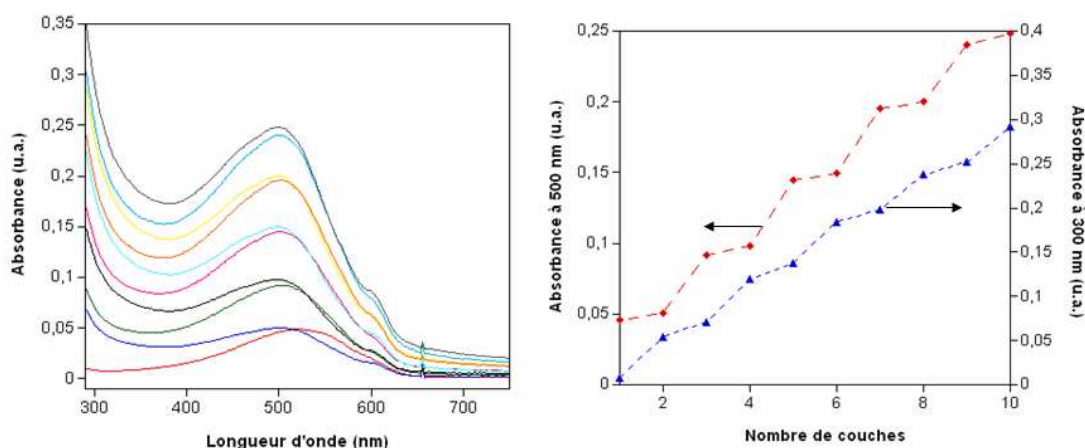
Entre chaque étape de trempage le substrat et le film qui le recouvre sont rincés avec du chloroforme. Le rinçage est effectué en faisant couler doucement du chloroforme propre sur la surface du film. Cette étape de rinçage a pour but d'éliminer le surplus de matière qui n'adhère pas au film, et dans le cas du dépôt des nanocristaux d'éliminer le DMF

rapidement. De cette manière on facilite le séchage de la couche de nanocristaux et on empêche la redispersion des nanocristaux.

#### *Suivi de la croissance du film par spectroscopie UV-vis*

Comme on l'a décrit dans le Chapitre II, le P3(HT-co-ODAPHT) présente un spectre d'absorption UV-vis similaire à celui d'un P3HT régiorégulier (à masses molaires comparables) avec notamment une transition  $\pi-\pi^*$  dont le maximum se situe à 510 nm à l'état solide. Les nanocristaux de CdSe ont un spectre d'absorption caractéristique dont la position du premier pic excitonique dépend de la taille des particules. Dans le cadre de cette étude la gamme de taille utilisée est telle qu'il n'y a pas de recouvrement entre le pic excitonique et la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère.

De ce fait la spectroscopie d'absorption UV-vis est une technique adaptée au suivi de la croissance du film par la technique couche par couche spécifiquement sur des substrats transparents comme le verre et l'ITO sur verre, puisque l'on peut à chaque couche déposée enregistrer le spectre correspondant. A titre d'exemple la Figure 3-10 montre les spectres UV-vis d'un film composé de 5 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy sur un substrat en verre ainsi que les valeurs de l'absorbance relevées à 500 nm (pour le polymère) et à 300 nm (pour les nanocristaux) en fonction du nombre de couches.



**Figure 3-10 :** Gauche : spectres d'absorption d'un film de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy, enregistré après chaque dépôt d'une nouvelle couche. Droite : absorbance à 500 nm (correspondant au polymère) et à 300 nm (correspondant aux nanocristaux de 4,7 nm de diamètre) en fonction du nombre de couches déposées sur un substrat en verre. Les points expérimentaux sont indiqués en losanges (polymère) et en triangles (nanocristaux), les pointillés ne servent qu'à une meilleure lisibilité.

On constate qu'à chaque étape de dépôt du polymère l'absorbance augmente significativement à 500 nm, et de la même manière à chaque dépôt de nanocristaux on voit l'augmentation de la bande correspondant au pic excitonique, ici à 602 nm, mais également de manière plus nette l'absorbance aux environs de 300 nm. Si maintenant on reporte les valeurs de l'absorbance à ces longueurs d'ondes spécifiques, en fonction du nombre de couches déposées on peut montrer clairement que la croissance du film par la technique du dépôt couche par couche se fait par étape au vu de l'allure « en escalier » de ces courbes.

L'absorbance, à chaque étape de dépôt du polymère ou des nanocristaux, augmente linéairement en fonction du nombre de couches déposées, ce indique qu'à chaque étape de trempage on dépose la même quantité de matériau.

On peut également noter un déplacement hypsochromique de la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère après dépôt de la première couche de nanocristaux. On passe en effet de 510 nm à 493 nm ce qui semble indiquer une modification de la conformation des chaînes du polymère suite au dépôt des nanocristaux. Ce qui veut dire que la longueur de conjugaison moyenne de la chaîne principale est diminuée lorsque la reconnaissance moléculaire entre la DAP portée par le polymère et la Thy à la surface des nanocristaux a lieu. Cette évolution n'est observée que pour le dépôt de la première bicouche de polymère/nanocristaux. Dans les couches suivantes, le spectre du polymère reste inchangé en ce qui concerne la position de la transition  $\pi-\pi^*$  ce qui n'est pas étonnant vu que les couches de polymères sont toujours en contact avec les nanocristaux.

### II-3-3 Paramètres expérimentaux influençant le dépôt couche par couche

Les propriétés intrinsèques des constituants du composite tels que le nombre de motifs de reconnaissance présents sur le polymère et sur les nanocristaux ainsi que la nature du substrat déterminent en grande partie les propriétés physico-chimiques du composite préparé. Cependant, les paramètres expérimentaux relatifs au processus de dépôt couche par couche, c'est-à-dire la concentration des espèces dans la solution de trempage, le temps d'immersion du substrat, le type de solvants, la température des solutions, peuvent également influencer sur les propriétés du film résultant en particulier l'épaisseur et la morphologie. Les effets des paramètres les plus importants ont été étudiés.

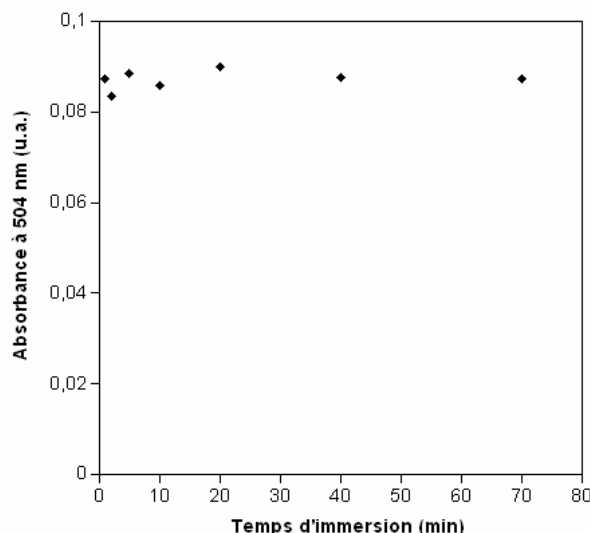
#### *Effet du temps de trempage sur le film de polymère P3(HT-co-ODAPHT)*

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du temps de trempage sur le dépôt de la couche de polymère. Pour ce faire, on travaille à concentration fixe en polymère ( $C = 0,54$  g/l) et sur des substrats en verre. Le temps d'immersion correspond au temps écoulé entre le moment où le substrat est totalement plongé dans la solution et le temps où l'on commence à remonter le substrat. Ici on fait varier ce temps de 1 minute à 70 minutes et pour chaque film on enregistre le spectre UV-vis. Les substrats ne sont pas rincés au chloroforme afin de diminuer le nombre de facteurs non reproductibles ; lorsque le substrat est sorti de la solution, on laisse sécher le film à l'air libre.

Les résultats de cette étude sont présentés Figure 3-11, on représente la valeur de l'absorbance au maximum de la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère c'est-à-dire à 504 nm en fonction du temps d'immersion dans la solution.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de tendance évidente liée au temps d'immersion (pour la concentration de cette expérience), globalement on peut dire que la quantité de polymères déposée à cette concentration ne varie pas ou peu en fonction du temps de

trempage. Les variations de nature aléatoire de l'absorbance sont dues à l'erreur expérimentale qui n'est pas négligeable si l'on prend en compte les faibles valeurs de l'absorbance, le positionnement manuel du substrat sur le trajet du faisceau et l'existence d'un léger gradient d'épaisseur dans le sens d'écoulement de la solution. Cependant on peut conclure que dans le cas du polymère, un temps d'immersion court suffit à l'obtention d'un dépôt reproductible de la couche.



**Figure 3-11** : Valeurs de l'absorbance à 504 nm des films de polymère en fonction du temps d'immersion du substrat dans la solution. Concentration de la solution de P3(HT-co-ODAPHT) = 0,54 g/l.

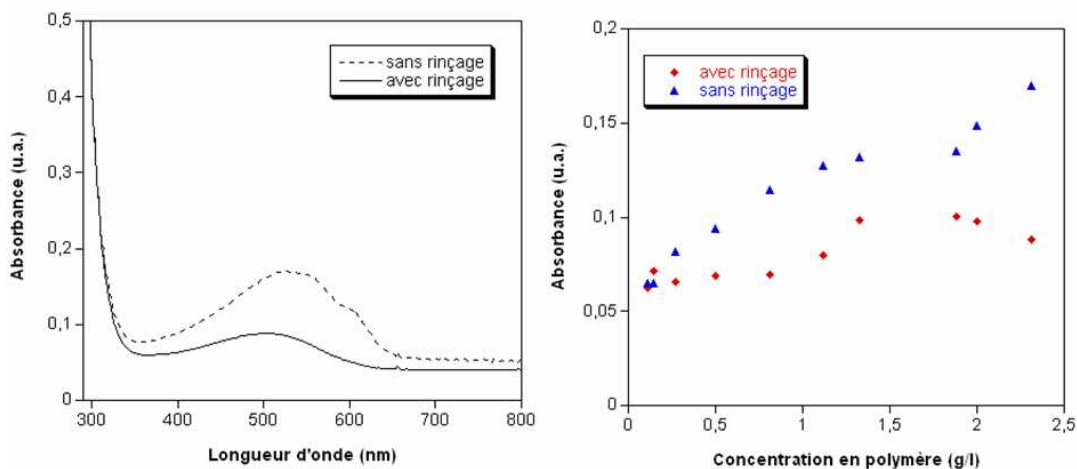
#### *Effet de la concentration de la solution de polymère P3(HT-co-ODAPHT) sur la quantité de matériau déposé*

Afin de déterminer l'influence de la concentration en polymère sur les dépôts, différents substrats en verre sont trempés dans des solutions de concentration croissante pour un temps de trempage fixé à deux minutes. Nous avons profité de cette expérience pour regarder également l'influence du rinçage du substrat sur le film déposé. Les résultats présentés Figure 3-12 montrent donc les mesures correspondantes aux films non rincés et aux films rincés au chloroforme.

De ces résultats il apparaît clairement que lorsque la concentration en polymère augmente, la quantité déposée augmente également, cependant cette tendance est accentuée pour les films non rincés. Au moment du rinçage du film, on élimine une certaine fraction de polymère, fraction qui augmente avec la concentration.

Ceci laisse penser que lors du trempage, on dépose une surépaisseur de polymère pas fortement liée aux couches inférieures, probablement attribuable à la capacité des groupements diaminopyrimidine à dimériser. Cette surépaisseur s'amenuise lorsque la concentration diminue jusqu'à une valeur donnée pour laquelle la quantité déposée est la même avec ou sans rinçage.

On notera également que pour les films rincés, la structure vibrationnelle du spectre du polymère disparaît, cette perte est due à la disparition d'agrégats tridimensionnels provoquée par le «  $\pi$ -stacking » des chaînes du polymère pour des films plus épais.



**Figure 3-12 :** Gauche : spectres UV-vis de deux films de polymères déposés par trempage dans une solution de concentration  $C = 2,3$  g/l pendant 2 min le spectre en trait plein correspond au film rincé, celui en pointillé au film non rincé. Droite : évolution de l'absorbance (à 500 nm) du film de polymère en fonction de la concentration de la solution de trempage selon que le substrat est rincé ou non.

On peut alors se poser la question de l'effet de cette surépaisseur vis-à-vis du dépôt des nanocristaux. Nous avons donc trempé ces mêmes films dans une solution de nanocristaux de concentration 0,5 g/l pendant 5 min. On notera que dans ce cas, les substrats sont systématiquement rincés au chloroforme afin d'enlever le DMF.

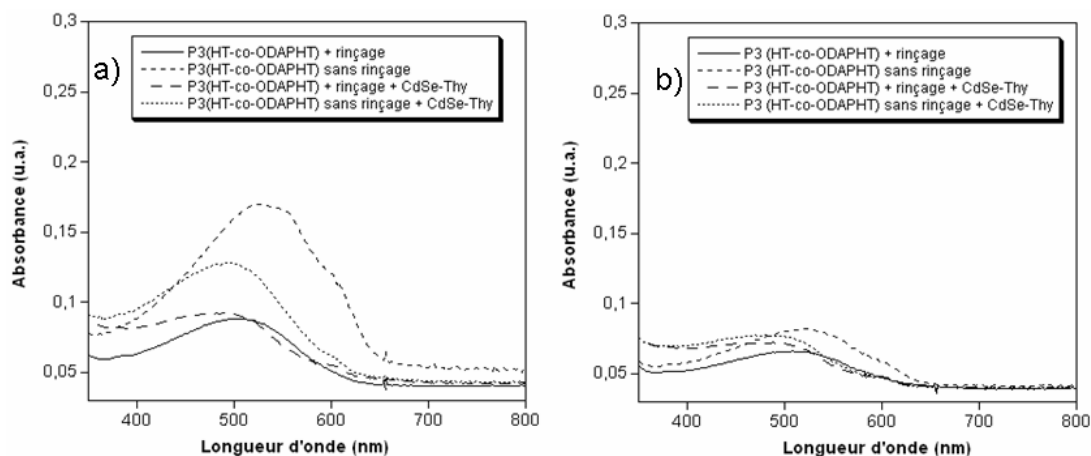
L'expérience a été réalisée pour deux concentrations différentes en polymère,  $C = 2,3$  g/l et  $C = 0,27$  g/l. Les spectres UV-vis des films de polymère seul avec ou sans rinçage ainsi que les spectres obtenus après leur immersion dans la solution de nanocristaux sont présentés Figure 3-13.

Ce que l'on constate pour les deux concentrations, c'est que les films non rincés perdent une certaine quantité de polymères lors de l'étape de dépôt des nanocristaux ; sur leurs spectres, on peut voir une chute de l'absorbance au niveau de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  du polymère.

A l'inverse, les films de polymère qui ont été rincés avant le dépôt de nanocristaux ne perdent pas ou peu de matière. Ce qui veut donc dire que la perte de polymère a lieu soit au moment du trempage, soit au moment du rinçage après le dépôt des nanoparticules (ou les deux). On constate également que plus on a de polymère déposé sur le substrat plus on dépose de nanocristaux, mais les différences sont assez faibles vu que l'on passe d'une absorbance à  $\lambda = 390$  nm de 0,068 (Figure 3-13 a) à 0,08 (Figure 3-13 b) dans les cas des films de polymères qui ont été rincés et de 0,070 (Figure 3-13 a) à 0,093 (Figure 3-13 b) pour les films non rincés.



Il apparaît donc préférable de rincer les films de polymère après leur dépôt afin d'éviter une éventuelle contamination des solutions de nanocristaux. De ce fait il est également inutile de travailler avec des concentrations élevées de polymère afin d'éviter une grande perte de matériau au moment du rinçage. Enfin en ce qui concerne le temps de trempage, un temps court est suffisant au dépôt du film de polymère. Par la suite nous utiliserons généralement un temps d'immersion de 2 minutes.



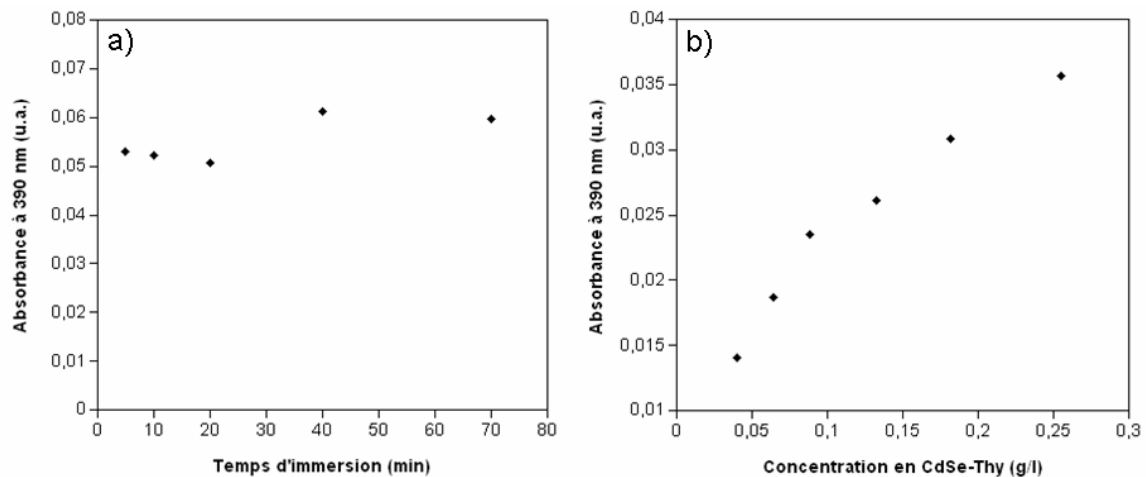
**Figure 3-13 :** a) Spectres UV-vis des films réalisés avec une solution de polymère de concentration  $C = 2,3$  g/l, spectres des films du polymère seul avec et sans rinçage et spectres après dépôts sur ces deux films de nanocristaux de CdSe. b) Spectres des films obtenus pour une concentration en polymère  $C = 0,27$  g/l.

*Effet du temps de trempage et de la concentration en nanocristaux sur le film.*

De la même manière que pour le polymère, nous avons fait varier les paramètres temps de trempage et concentration des solutions dans le cas des nanocristaux. Mais cette fois-ci, vu que les nanocristaux ne peuvent pas adhérer directement sur les substrats en verre, on dépose les nanocristaux sur un film de polymère réalisé par trempage dans une solution de concentration  $C = 0,9$  g/l pendant 2 minutes et rincé au chloroforme.

Le temps de trempage varie de 5 minutes à 70 minutes pour une solution de nanocristaux de concentration  $C = 0,36$  g/l. A cette concentration on voit sur la Figure 3-14 (a) que la quantité de nanocristaux déposée est, en considérant l'erreur expérimentale, très faiblement dépendante du temps d'immersion. Il n'apparaît donc pas très pertinent de travailler avec des temps longs.

La variation de la concentration des solutions de nanocristaux a un effet plus prononcé sur la quantité de nanocristaux déposés (Figure 3-14 b) que dans le cas du polymère (avec rinçage) seul pour lequel la variation des concentrations n'a qu'un faible impact sur la quantité déposée (comparer Figure 3-14 b et 3-12).



**Figure 3-14 :** a) Valeurs de l'absorbance d'un film composé d'une bicouche polymère/nanocristaux à 390 nm en fonction du temps d'immersion dans la solution de nanocristaux ( $C=0,36$  g/l). b) Valeurs de l'absorbance d'un film composé d'une bicouche polymère/nanocristaux à 390 nm en fonction de la concentration de la solution de nanocristaux (temps d'immersion = 5 min).

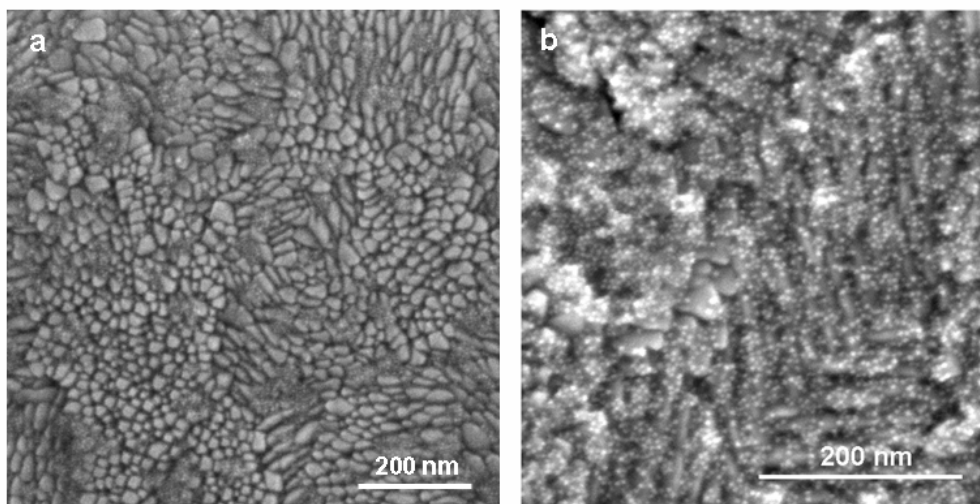
En conclusion, pour le dépôt des nanocristaux, des temps d'immersion courts sont suffisants (5 min). La concentration apparaît comme le paramètre le plus pertinent pour moduler les quantités de nanocristaux déposées lors de chaque étape.

### III-3-4 Etude de la morphologie des films

Afin de visualiser la répartition des nanocristaux de CdSe sur le film polymère, nous avons réalisé un film composé d'une couche de polymère (trempage 2 min) et d'une couche de nanocristaux (trempage 5 min) sur un substrat en ITO, et nous l'avons observé par MEB Figure 3-15 (b). Ce que l'on voit en premier sur cette image est la structure irrégulière et grossière de l'ITO en arrière-plan. Par comparaison une image de la surface de l'ITO seul est présentée Figure 3-15 (a).

Par contre, en premier plan, on peut discerner les nanocristaux sous forme de petits grains blancs. On voit que la répartition des nanocristaux sur le film de polymère est assez homogène à cette échelle, c'est-à-dire qu'on ne rencontre ni de zones complètement vides de nanoparticules ni de grands agrégats. Néanmoins on voit clairement que la couche de nanocristaux n'est pas dense et que le taux de couverture de la surface est inférieur à 100%.

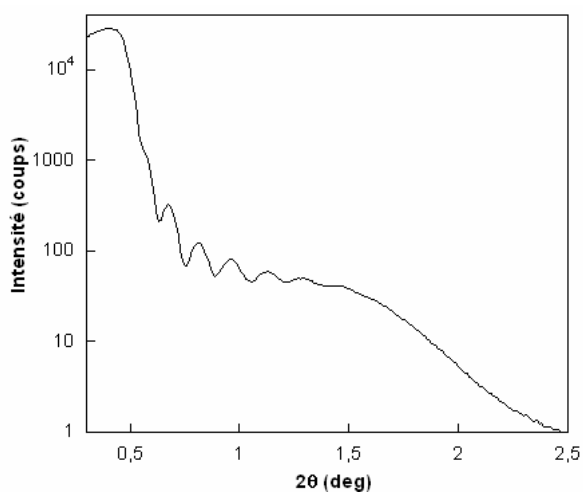
On peut alors supposer que lors du dépôt des couches suivantes on va pouvoir combler en partie les espaces entre les particules par du polymère puis par de nouvelles nanoparticules. Dans cette hypothèse, on s'éloigne de la structure multicouche qui découle du procédé de dépôt que l'on utilise ici pour se rapprocher d'un réseau interpénétré de nanoparticules dans une matrice polymère.



**Figure 3-15 :** a) Image MEB de la surface d'un verre recouvert d'une couche d'ITO. b) Image MEB d'une bicouche de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre = 4,7 nm) déposée sur un substrat en verre recouvert d'une couche d'ITO (120-160 nm). Concentration en CdSe-Thy = 0,54 g/l ; Concentration en P3(HT-co-ODAPHT) = 0,49 g/l.

Afin de vérifier cette hypothèse sur la morphologie des films obtenus par la technique du dépôt couche par couche, nous avons déposé un film sur un substrat en silicium (fragment de galette de Si) comportant un oxyde natif en surface de quelques nanomètres que nous avons étudié par réflectométrie des rayons X aux petits angles. L'idée sous-jacente à cette expérience est de révéler le degré d'ordre lamellaire du système multicouche.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips X'Pert MPD avec une optique dédiée à l'analyse de couches minces. L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique correspondant à la raie  $K\alpha$  du cobalt : 1,78895 Å. 16 couches de polymère (première et dernière couche) ont été déposées pour 15 couches de nanocristaux de diamètre 5,8 nm. Le diffractogramme correspondant à ce film est donné Figure 3-16.



**Figure 3-16 :** Diffractogramme d'un film déposé sur silicium composé de 16 couches de polymère alternées avec 15 couches de nanocristaux (diamètre = 5,8 nm).

Cette analyse permet d'obtenir la variation de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'attaque de la surface. Au-delà d'un certain angle critique pour lequel la réflexion du faisceau est totale (plateau observé aux petites valeurs de  $2\theta$ ), on voit l'intensité diminuer rapidement sous forme d'oscillations. Ces oscillations que l'on appelle « franges de Kiessig » résultent de phénomènes d'interférence entre les ondes réfléchies par les interfaces air/film et film/substrat<sup>24</sup>, l'amplitude de ces franges est liée à la différence entre la densité électronique moyenne du substrat et du film<sup>25</sup>.

Le réflectométrie des rayons X permet l'analyse des densités électroniques au sein d'un milieu stratifié. Schmitt *et al.*<sup>26</sup> ont mis en évidence la structure multicouche d'un système comprenant une alternance de couches de polymère composées de poly(styrène-sulfonate)/poly(allylamine) et de couches de nanoparticules d'or. Le diffractogramme révèle la présence de franges de Kiessig leur permettant de remonter à l'épaisseur totale du dépôt mais également la présence de pics de Bragg corrélés à l'existence de couches de nanoparticules d'Or séparées entre elles par une couche de polymère. Dans cette étude, les auteurs ont regardé l'influence de l'épaisseur de la couche de polymères sur l'allure du diffractogramme et il apparaît clairement qu'il existe une épaisseur minimale pour laquelle on observe ces pics de Bragg. En dessous, le système tend à avoir une morphologie interpénétrée, la couche de polymère étant trop fine et le taux de couverture des nanoparticules sur la surface étant inférieure à 100% pour qu'apparaissent des zones de densité électronique distinctes.

Dans le cas d'un système interpénétré, seules les oscillations de Kiessig persistent dans le diffractogramme, ce qui est fréquemment observé dans le cas des dépôts couche par couche<sup>27</sup>.

Dans notre cas la distance entre les maxima des franges de Kiessig nous donne l'épaisseur totale du film qui est de 67 nm (calculé à partir de l'équation de Bragg).

Cette valeur est inférieure à ce qu'on pourrait attendre d'un simple empilement de 15 couches compactes de nanocristaux de diamètre 5,8 nm. Ceci confirme que l'on est en présence de couches de nanocristaux non denses et que les dépôts suivants ont pu combler les espaces vides laissés par les nanocristaux. Par similitude avec les travaux de Schmitt cités précédemment, on peut également supposer que l'épaisseur de la couche de polymère est faible puisqu'elle permet l'interpénétration des nanocristaux.

Par contre on observe en plus des franges de Kiessig, la présence d'une « bosse » pour une valeur de  $2\theta$  d'environ 1,5 degré. A cet angle correspond, par la relation de Bragg, une distance de 6,8 nm. Si l'on admet que la structure du film est celle d'un réseau tridimensionnel de nanocristaux dans une phase polymère, on peut faire l'hypothèse que cette distance correspond à la brique de base de ce film, c'est-à-dire à un nanocristal individuel.

Cette morphologie interpénétrée n'est pas gênante dans notre cas si l'on met en perspective l'application finale de ces films en tant que couche active de cellules photovoltaïques. En effet, cela nous permet de nous rapprocher des systèmes d'hétérojonctions en volume dans lesquels le polymère et les nanocristaux sont intimement mélangés dans les 3 directions de l'espace. Par la suite bien que la structure de ces films soit plus proche d'un système interpénétré, nous continuerons par abus de langage à parler

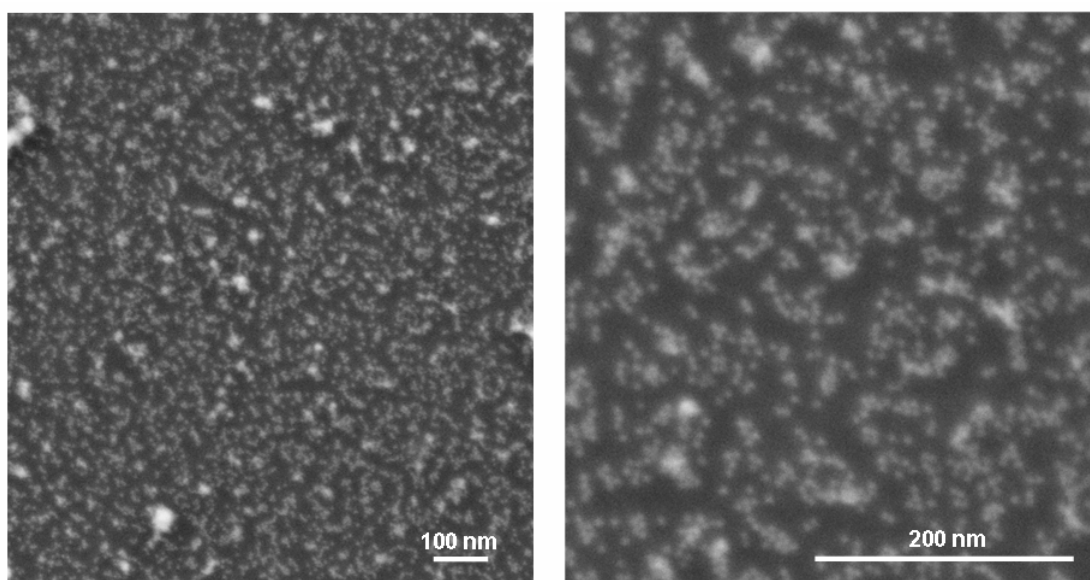
de couches et de multicouches en référence au protocole de dépôt plutôt qu'à la structure réelle du film.

L'analyse par réflectivité des rayons X nous permet donc de sonder l'épaisseur du film fabriqué mais également d'apprécier la qualité de ce film. En effet, la présence des franges de Kiessig est révélatrice d'une rugosité suffisamment faible pour permettre l'observation de ces franges (réflexion spéculaire)<sup>28</sup>. On peut donc conclure que le procédé de dépôt couche par couche conduit à la formation de films relativement peu rugueux et plats sur un substrat qui est lui-même très peu rugueux ( la surface des galettes de silicium a une rugosité RMS (« Root Mean Square ») <1 nm) et plat.

En complément de l'analyse par réflectométrie des rayons X, une bicouche du même système sur le même substrat en silicium a été analysée par MEB. Le substrat est trempé 2 min dans la solution de polymère et 5 min dans celle des nanocristaux en rinçant au chloroforme et séchant à chaque étape. Les images MEB sont présentées Figure 3-17.

On constate que, comme dans le cas de l'ITO, la distribution des nanocristaux est moins homogène à l'échelle microscopique mais toute la surface est recouverte par les nanoparticules. En revanche, on voit que le taux de couverture de la surface n'est pas très élevé. Ces images confirment visuellement les résultats obtenus par réflectivité des rayons X, à savoir que le film n'est pas structuré en couches distinctes mais en un système possédant un certain degré d'interpénétration.

On remarque sur l'image la présence d'agrégats de nanocristaux de taille variable (les zones plus blanches sur l'image) ce qui peut être dû à des agrégats déjà présents dans la solution. Ces agrégats vont avoir tendance à augmenter la rugosité du film au fur et à mesure des dépôts successifs.



**Figure 3-17 :** Image MEB à différents grossissements d'une bicouche de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre = 5,8 nm) déposée sur un substrat en silicium. Les nanocristaux sont en blanc sur ces clichés.

Afin d'évaluer le taux de couverture de la surface par les nanocristaux, le logiciel « Image J »<sup>29</sup> a été utilisé pour effectuer un traitement d'image. Les résultats sont présentés Figure 3-18.

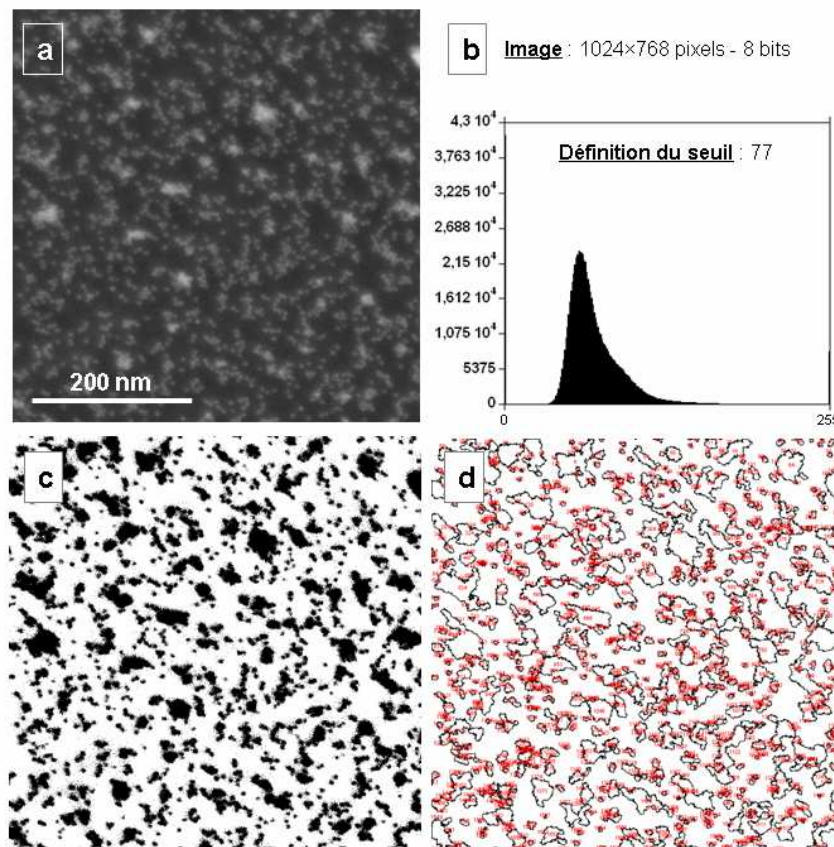
L'image de départ a pour taille 1024×768 pixels, chaque pixel étant codé en 8 bits, l'image est définie en 256 niveaux de gris (0 = noir, 255 = blanc) (Figure 3-18 a).

La première étape consiste en la binarisation de l'image : de cette manière, les particules et les amas de particules vont apparaître comme des aires de couleur noire tandis que le substrat deviendra blanc.

Pour cela on définit d'abord un seuil de binarisation choisi de manière pertinente, c'est-à-dire qui permet de ne pas perdre d'informations de l'image en niveau de gris. Le seuil utilisé ici est 77 (Figure 3-18 b). Dès lors tous les pixels qui se situent en dessous de ce seuil vont devenir noirs et inversement tous les pixels qui vont se trouver au-dessus du seuil vont devenir blancs, ce qui donne une image binaire en négatif par rapport à l'image en niveau de gris initiale (Figure 3-18 c).

Dans la seconde étape, on effectue une analyse de particules pour laquelle on fixe une taille minimum d'aire à 2 pixels, ce qui nous permet d'enlever une grande partie de « bruit » à 1 pixel, on obtient alors l'image (d).

De la statistique de ces aires, on peut extraire la somme des aires correspondant à la surface totale occupée par les nanocristaux sur le substrat, et en rapportant cette aire à la surface totale de l'image (1024×768 pixels), on obtient le taux de couverture des nanocristaux qui est d'environ 33%. Cette information n'est valable que du point de vue de la surface, le traitement d'image ne nous permet pas d'obtenir des informations sur les volumes, et donc sur la rugosité de ces dépôts.

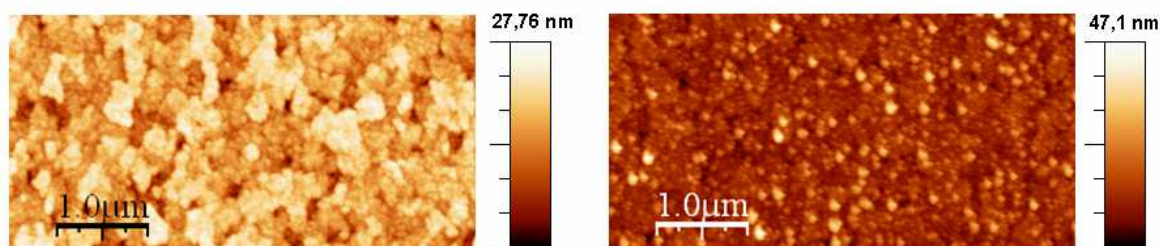


**Figure 3-18 :** (a) Image MEB d'une bicouche de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre = 4,7 nm) déposée sur un substrat en silicium. (b) Diagramme en niveaux de gris de l'image, définition du seuil. (c) Image binaire de (a), les aires noires correspondent aux zones de nanocristaux. (d) Définition des aires.

Afin d'avoir des informations sur la rugosité des films obtenus par la technique couche par couche, la microscopie à force atomique (AFM) est une technique plus adaptée. L'appareil utilisé est un AFM Dimension 3100 de la marque Digital Instrument.

Nous avons donc étudié la rugosité d'un film multicouche déposé sur de l'ITO puisque c'est sur ce substrat que seront réalisées les cellules photovoltaïques. Dans l'exemple présenté dans la Figure 3-19 ci-dessous, nous avons enregistré l'image de l'ITO seul puis celle du dépôt après une bicouche polymère/nanocristaux, les nanocristaux se trouvent donc en contact avec la pointe. Le premier constat que l'on peut faire est que la morphologie de la surface est très différente après le dépôt de la bicouche. Dans le cas de la surface ITO, on a une structure irrégulière conformément à ce que l'on avait observé par MEB (Figure 3-15).

Après le dépôt de la bicouche, la structure de l'ITO est à peine discernable et on voit plutôt une morphologie granulaire dont la taille des agrégats est variable. Si maintenant on regarde les valeurs de la rugosité RMS, on trouve 3,05 nm dans le cas de l'ITO et 4,89 nm pour la bicouche, ce qui veut dire qu'en une seule bicouche on a une rugosité nettement accrue. Nous verrons par la suite que cette rugosité va augmenter avec le nombre de couches déposées.



**Figure 3-19** : Gauche : images AFM de la surface de l'ITO utilisé pour le dépôt des matériaux. Droite : image de la surface d'un film composé d'une couche de polymère et d'une couche de nanocristaux.

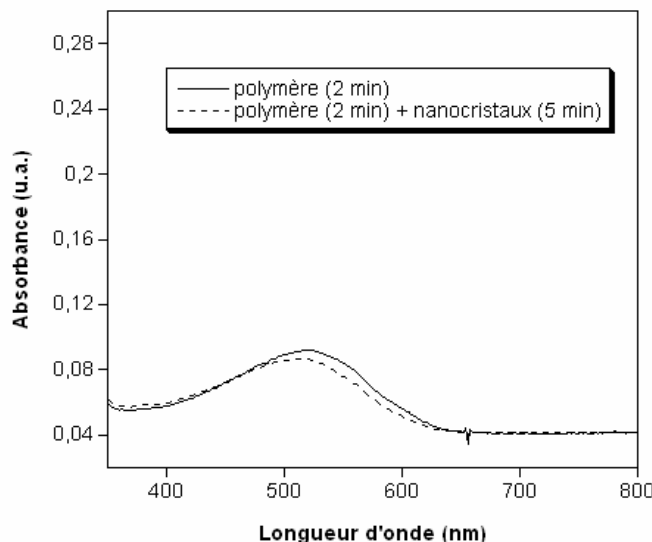
### III-3-5 Identification de la liaison hydrogène en tant que force de formation et de cohésion des films

De même que pour le composite préparé selon le protocole « one-pot » il est important de vérifier que la liaison hydrogène est bien l'interaction moléculaire qui permet l'élaboration de ces films multicouches et qui assure la cohésion du film. Nous avons ainsi réalisé des tests mettant en jeu un des deux composés privé de son groupe de reconnaissance. Nous avons vu précédemment que le poly(3-hexylthiophène) privé de sa fonction DAP ne montrait aucune adhérence aux substrats en verre ou en ITO.

De la même manière, un substrat en verre est préparé sur lequel est déposé une couche de polymère P3(HT-co-ODAPHT) (trempage 2 min), on enregistre le spectre UV-vis de ce dépôt et on plonge ensuite le film dans une solution de nanocristaux de CdSe non fonctionnalisés pendant 5 min. Le dépôt est rincé au chloroforme et caractérisé par spectroscopie UV-vis (Figure 3-20). Les nanocristaux utilisés dans cette expérience ont un

diamètre de 4,8 nm, leur présence devrait donc être visible sur le spectre par un pic excitonique à 604 nm. Or on constate qu'aucune bande d'absorption n'apparaît à cette valeur, seule l'absorbance du polymère est visible ce qui prouve que l'on n'a pas déposé de nanocristaux sur la couche de polymère et qu'en l'absence de la fonction thymine aucune adhérence des nanocristaux n'est possible sur le polymère.

Ces deux expériences montrent clairement que les groupements DAP et Thy sont nécessaires à la réalisation de films multicouches par liaison hydrogène.



**Figure 3-20 :** Spectres d'absorption UV-vis d'une couche de P3(HT-co-ODAPHT) déposée sur un substrat en verre (temps d'immersion = 2 min), et du film après immersion dans une solution de nanocristaux de diamètre 4,8 nm non fonctionnalisés par la fonction thymine.

L'existence de liaisons hydrogène entre les groupements DAP et Thy dans le composite peut être mise en évidence grâce à la spectroscopie IR. Comme dans le cas de l'hybride obtenu par la méthode « one-pot », le spectre du composite présente des déplacements des bandes de vibration N-H et C=O des groupements DAP et Thy respectivement. Cependant, du fait des faibles quantités disponibles et de la complexité du spectre, la qualité du spectre et la résolution des bandes sont faibles.

### III-3-6 Mesures électrochimiques et spectroélectrochimiques

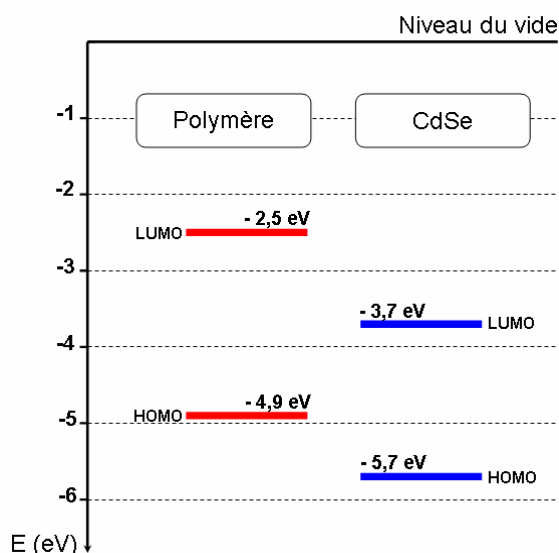
Dans toutes les applications impliquant un polymère conjugué et des nanocristaux, telle que l'électronique hybride et l'optoélectronique, la position des niveaux HOMO et LUMO des composants est très importante.

Dans le cas du photovoltaïque, pour une hétérojonction en volume, une dissociation efficace des excitons n'est possible que si l'alignement des niveaux HOMO et LUMO des composés accepteur et donneur d'électrons est approprié. Comme nous l'avons vu en détail dans le chapitre II, la position de ces niveaux HOMO et LUMO par rapport au vide peut être déterminée par les techniques électrochimiques ou en utilisant une combinaison des techniques spectroscopiques et électrochimiques.



La Figure 3-21 représente les diagrammes de bande déterminés pour le P3(HT-co-ODAPHT) seul et les nanocristaux de CdSe non fonctionnalisés.

D'après ce diagramme, on voit que l'alignement relatif des niveaux énergétiques est favorable à des processus de transfert de charges sur l'un ou l'autre des composés. En effet, lorsqu'un exciton va se trouver à l'interface de ces deux composants, l'électron va être transféré sur l'orbitale LUMO de plus faible énergie, en l'occurrence sur celle des nanocristaux, et le trou va être transféré sur l'orbitale HOMO du polymère<sup>30</sup>.



**Figure 3-21** : Diagramme des niveaux énergétiques du P3(HT-co-ODAPHT) et des nanocristaux de CdSe recouverts par des ligands stéarates (diamètre = 5,7 nm).

Dans cette perspective, il est important de vérifier dans quelle mesure la fonctionnalisation des nanocristaux par le MHT puis la formation des liaisons hydrogène avec le P3(HT-co-ODAPHT) va affecter la structure de bande des deux constituants du composite.

Nous avons observé que lors du dépôt de la couche de nanocristaux sur la première couche de polymère au cours du procédé de dépôt couche par couche (Figure 3-9), la transition  $\pi$ - $\pi^*$  subissait un déplacement hypsochromique de 510 nm à 485 nm. On peut alors penser que l'interaction de type liaisons hydrogène entre le P3(HT-co-ODAPHT) et les nanocristaux de CdSe fonctionnalisés augmente la séparation HOMO-LUMO du polymère.

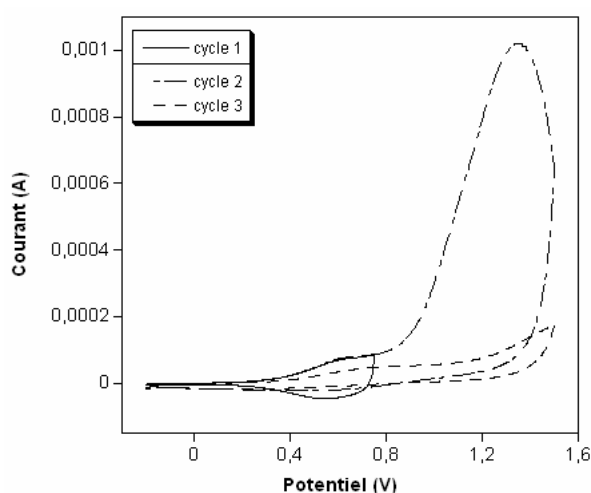
Afin de confirmer cette observation faite au moment du dépôt du film, nous avons effectué des études cyclovoltammétriques et spectroélectrochimiques de l'hybride, tirant avantage du fait que les substrats ITO peuvent être utilisés en tant qu'électrodes pour ces deux techniques. Ces mesures devraient corroborer la diminution de la longueur de conjugaison du P3(HT-co-ODAPHT) dans le composite par comparaison au polymère seul.

### Cyclovoltammétrie

Les mesures de cyclovoltammétrie ont été effectuées avec le tétra-n-butylammonium hexafluorophosphate  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$  comme électrolyte, une contre électrode en platine

et une électrode de référence en Ag//0,1M AgNO<sub>3</sub>. L'électrode de travail est constituée d'un film composé de 18 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre=5,7nm) déposées sur de l'ITO. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 3-22.

Le premier cycle est effectué dans la gamme de potentiels allant de -0,2 à 0,75 V, c'est à dire la zone d'électroactivité du polymère. Un large pic anodique est observé ainsi que le pic cathodique lui correspondant. Ce couple redox est attribué avec certitude aux processus de dopage et dédopage du P3(HT-co-ODAPHT). Suivant la procédure décrite dans le chapitre II (§ II-2-4-2), nous avons déterminé le début du dopage oxydant à  $E^{ox}=0,27$  V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Ce qui correspond à  $E^{ox}=0,19$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup> et donc au niveau HOMO du polymère  $E^{HOMO}=-4,99$  eV<sup>31</sup>. L'interaction nanocristaux-polymère induit donc un déplacement du niveau HOMO du polymère de -4,91 eV à -4,99 eV.



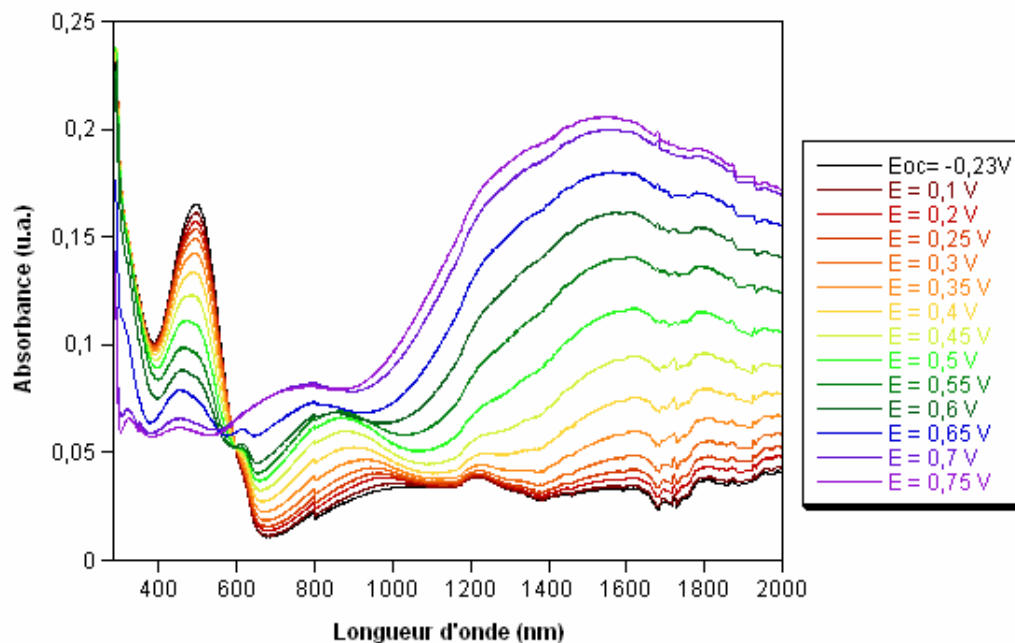
**Figure 3-22** : Cyclovoltammogrammes enregistrés pour un film de 18 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre = 5,7 nm). Cycle 1 enregistré de -0,2 V à 0,75 V ; cycle 2 et 3 enregistrés de -0,2 V à 1,5 V. (vitesse de balayage = 50 mV/s).

Dans le cas des nanocristaux recouverts par des molécules de stéarate, le pic d'oxydation correspondant au niveau HOMO est estimé à  $E^{ox}=1,0$  V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Ainsi pour pouvoir trouver sa position dans le composite, nous avons étendu la gamme de potentiels balayés jusqu'à 1,5V (scan 2 dans la Figure 3-22). Le pic large et intense qui suit le dopage du polymère n'a pas de correspondant cathodique ce qui indique qu'il est à l'origine d'un processus électrochimique irréversible. Il apparaît dans une zone où deux processus peuvent arriver : l'oxydation des nanocristaux et l'oxydation irréversible et destructive du polymère (phénomène de suroxydation)<sup>32</sup>. De ce fait, le composite perd son activité électrochimique et au lors du troisième balayage ni le polymère ni les nanocristaux ne montrent de vagues redox sur le voltammogramme.

#### Spectroélectrochimie UV-vis-PIR

Nous avons tenté de vérifier les conclusions tirées de la cyclovoltammétrie concernant les processus d'oxydation du composite par la technique de spectroélectrochimie UV-vis-PIR. Des mesures ont donc été réalisées sur un film fabriqué par la méthode de dépôt couche

par couche. Ce film est composé de 10 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre=5,7 nm) et est déposé sur un substrat en verre recouvert d'ITO. Les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions que pour le polymère seul (cf. § II-2-4-2). Ils sont présentés dans la Figure 3-23.



**Figure 3-23:** Spectres UV-vis-PIR enregistrés pour un dépôt constitué de 10 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-Thy (diamètre = 5,7 nm) en fonction du potentiel appliqué.

Le spectre est plutôt clair bien qu'il soit légèrement perturbé par une ligne de base fluctuante. Le spectre enregistré au potentiel de circuit ouvert ( $E_{oc} = -0,23V$ ) est dominé par la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère à 485 nm. Le pic excitonique lié à la présence des nanocristaux est visible sous forme d'un épaulement dans la bande du polymère (aux environs de 620 nm), mais également par l'augmentation de l'absorbance dans la région de 390 à 290 nm.

On notera que la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère au sein du film a subi un déplacement hypsochromique de 25 nm par rapport au film de polymère seul. Si l'on ajoute à cela le fait que la structure vibrationnelle est absente, on peut conclure que dans le film multicouche la longueur de conjugaison moyenne est plus faible que dans les films de polymère seul. La spectroélectrochimie UV-vis-PIR confirme l'augmentation du potentiel de début d'oxydation dans le composite, par rapport au polymère seul.

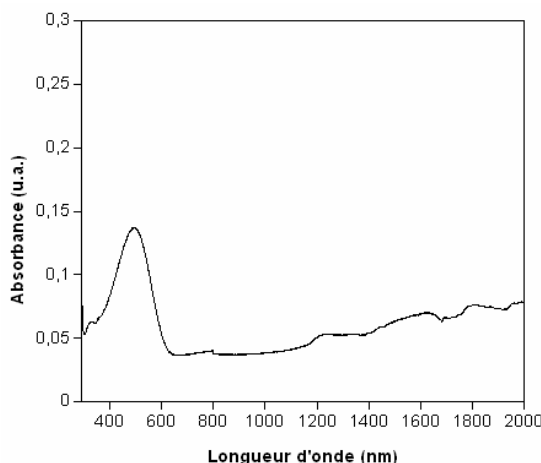
Généralement, le potentiel de début d'oxydation déterminé par les mesures de spectroélectrochimie (quasi-statiques), est plus bas que celui mesuré par cyclovoltamétrie. Le dopage oxydant du polymère se traduit par le blanchiment de la transition  $\pi-\pi^*$  au profit de l'apparition des bandes polaroniques (ou bipolaroniques) à 870 nm et 1550 nm. Pour le P3(HT-co-ODAPHT) seul, ces changements débutent à  $E = 0,1V$  tandis que dans le composite on le trouve à  $E = 0,2V$ , ce qui est conforme aux résultats de la cyclovoltammétrie.

Cette modification du spectre dû à l'oxydation (dopage p) du polymère se poursuit sans que le spectre des nanocristaux ne soit modifié jusqu'à  $E = 0,6V$ . De ce fait la contribution des nanocristaux est mise en valeur et on voit le pic excitonique se dessiner de plus en plus

nettement à mesure que le potentiel augmente. Pour des valeurs de potentiels supérieures à  $E=0,6V$  le spectre des nanocristaux est modifié et on observe l'atténuation ( $E=0,65V$ ) puis la disparition de ses bandes caractéristiques ( $E=0,7V$ ). On observe également un décalage vers le bleu du premier pic excitonique avec l'augmentation du potentiel appliqué, ainsi on passe de 620 nm pour  $E=0V$  à 612 nm pour  $E=0,65 V$ .

Le décalage du pic excitonique vers le bleu suivi par la disparition de toutes les bandes d'absorption est généralement attribué à une dégradation des nanocristaux<sup>33</sup>. Pour les potentiels  $E=0,7$  et  $0,75V$  le spectre du film multicouche est similaire à celui du polymère seul, la présence des nanocristaux n'est plus visible. Cette conclusion est corroborée par le déplacement dans le spectre du point isobestique pour  $E>0,6V$ .

La destruction irréversible des nanocristaux est confirmée lors de la réduction du composite après la polarisation à  $E=0,7V$ . Après la réduction électrochimique à  $E=-0,2V$ , on retrouve la forme réduite du polymère par la présence de la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère, mais les nanocristaux ne sont plus visibles (Figure 3-24).



**Figure 3-24** : Spectre UV-vis-PIR enregistré après l'application d'un potentiel  $E=-0,2 V$ .

Pour résumer, bien que l'interaction des nanocristaux recouverts par le MHT avec le P3(HT-co-ODAPHT) modifie le gap de ce dernier, ce changement n'est pas suffisamment important pour perturber la dissociation de l'exciton à l'interface avec le polymère. Cependant, ces interactions induisent une décomposition accélérée des nanocristaux dans le composite qui débute à  $E=0,65V$  c'est-à-dire à un potentiel plus bas de 0,22V par rapport au début de l'oxydation des nanocristaux recouverts par l'acide stéarique.

### III-4 Test des matériaux hybrides en cellules photovoltaïques

Nous avons donc réussi à contrôler grâce à des liaisons hydrogène la morphologie de films composés de polymères et de nanocristaux et d'éviter une démixtion trop importante entre les deux composés. Le dépôt couche par couche nous permet d'ajuster l'épaisseur totale du film d'hybrides tout en évitant une grande perte de matière au moment du dépôt sur un substrat. Nous allons donc dans ce paragraphe, tester ces matériaux en tant que couche active de dispositifs photovoltaïques.

Ce concept de dépôt couche par couche appliqué au photovoltaïque a déjà été testé par d'autres groupes : on peut citer notamment les travaux de Man *et al.*<sup>34</sup> qui ont fabriqué des couches actives à base de polycations de PPV comprenant des complexes de Rhenium et de polyaniline sulfonée, Mwaura *et al.*<sup>35</sup> qui ont testé des systèmes à base de poly(p-phenylène-éthynylène) et de dérivés solubles de fullerènes et en particulier Liang *et al.*<sup>36</sup> qui ont utilisé le dépôt couche par couche pour fabriquer des hybrides à base de poly(p-phenylène-vinylène) et de nanocristaux de CdSe par le biais d'un greffage covalent entre les deux composants.

#### III-4-1 Fabrication des cellules

Toutes les cellules photovoltaïques réalisées dans le cadre de cette étude l'ont été en collaboration avec le Laboratoire Composants Solaires (INES-RDI DRT / LITEN / DTS / LCS, R de Bettignies, S. Guillerez, S. Bailly et coll.). Hormis le dépôt de la couche active, toutes les opérations de la fabrication des cellules ont été réalisées au sein du LCS.

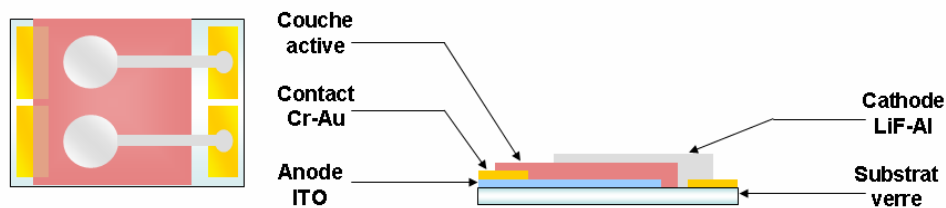
La réalisation des cellules peut se résumer en trois étapes : préparation des substrats, dépôt de la couche active et dépôt de la cathode. Les substrats utilisés sont des plaques de verre de dimension  $2,5 \times 1,7 \text{ cm}^2$  recouvertes sur une seule face (face avant) par une fine couche d'ITO (180 nm, 10  $\Omega/\text{sq}$ ).

La première étape de la réalisation des cellules consiste à graver une partie de l'ITO à l'eau régale, des contacts Cr-Au sont ensuite déposés, permettant la définition de 4 plots (Schéma 3-3). On notera que deux d'entre eux sont en contact direct sur l'ITO tandis que les deux autres sont en contact avec le verre. Le dépôt de la couche active peut être précédé d'un dépôt de PEDOT-PSS, dans ce cas 40 nm de PEDOT-PSS sont déposés par dépôt à la tournette (spin-coating).

Le dépôt de la couche active est ensuite réalisée par trempage alterné du substrat d'abord dans la solution de polymère puis dans celle des nanocristaux et ainsi de suite jusqu'à l'épaisseur voulue. Au cours de ce dépôt, on peut suivre par spectroscopie UV-vis l'augmentation de l'absorbance en fonction du nombre de couches et s'assurer ainsi que le procédé est efficace et reproductible.

Enfin, la dernière étape consiste à déposer une couche de LiF/aluminium que l'on obtient par évaporation sous vide d'une source de LiF puis d'une source d'aluminium au travers

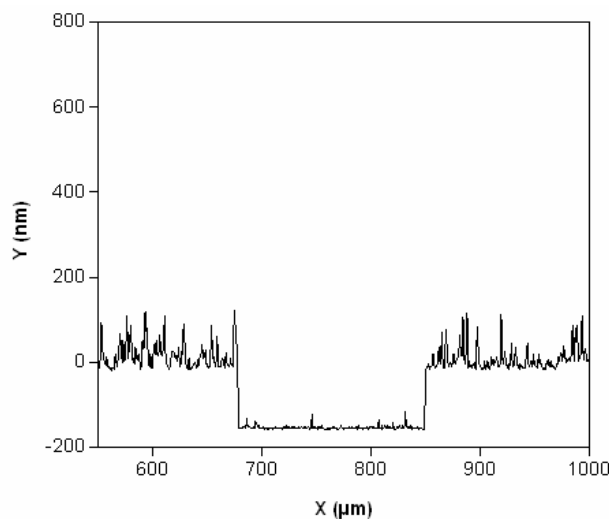
d'un masque qui permet la définition de deux cellules dont la surface active est de 28 mm<sup>2</sup>. La structure de ces cellules est présentée Schéma 3-3.



**Schéma 3-3** : Représentations schématiques de deux cellules photovoltaïques (gauche : vue de dessus, droite : vue en coupe), la surface active définie par la surface de l'anode est de 28 mm<sup>2</sup>.

Pour les tests en cellule, on s'est fixé pour objectif de déposer le nombre de couches nécessaires à l'obtention d'une absorbance du film à 500 nm d'environ 0,5 u.a. indépendamment de l'épaisseur totale du film. Cette valeur garantit une absorption suffisante du rayonnement incident par la couche active.

L'épaisseur de ces couches peut être déterminée grâce à un profilomètre, mais ces mesures ne sont réalisées qu'après les tests sous illumination car une entaille de la couche active est nécessaire. L'appareil utilisé est un Ambios technology XP-2, des entailles sont pratiquées dans la couche à l'aide d'une spatule ou d'une pointe en PMMA. La Figure 3-25 donne un exemple des profils que l'on peut obtenir avec cette technique.

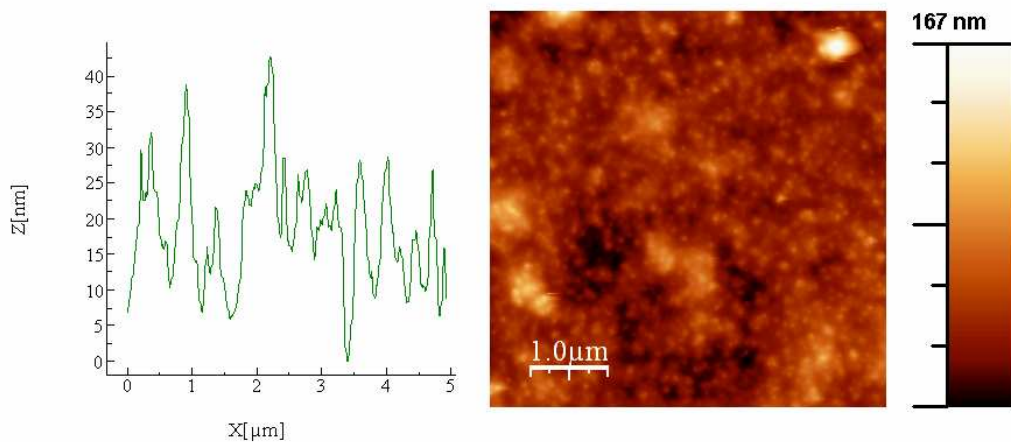


**Figure 3-25** : Profil d'une entaille réalisée à l'aide d'une pointe en PMMA dans la couche active d'une cellule photovoltaïque.

On peut donc extraire de ces mesures l'épaisseur moyenne de la couche active des cellules. Dans le cas de la Figure 3-25 l'épaisseur moyenne est de 155 nm. On remarque sur ces profils la présence de nombreux « pics » correspondant aux irrégularités de la surface de la couche, poussières et rugosités. Pour obtenir une épaisseur moyenne plusieurs mesures sont bien sûr nécessaires sur différentes entailles et à plusieurs endroits de l'entaille, celles-ci sont généralement réalisées parallèlement aux lignes d'aluminium.

Ces mesures au profilomètre montrent que la surface des films est irrégulière et probablement assez rugueuse. Dans le paragraphe III-3-4, il était déjà clair qu'avec la rugosité intrinsèque de l'ITO couplé au fait que chaque dépôt de nanocristaux entraîne une augmentation de la rugosité du film, on ne peut pas s'attendre à une rugosité moyenne faible. Nous avons donc estimé la rugosité de la couche active des cellules, là encore après les tests sous illumination, en utilisant la microscopie à force atomique (AFM).

La Figure 3-26 montre un exemple d'image AFM d'une zone de la couche active d'une cellule. A partir de cette image, on peut obtenir le tracé de profils en coupe ou encore extraire la rugosité RMS de la surface observée (ici  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ). Dans ce cas précis, la rugosité RMS est de 15,58 nm.



**Figure 3-26** : Image AFM de la surface de la couche active de la cellule 4 (voir Tableau 3-1).

### III-4-2 Tests sous illumination

L'enjeu de ces expériences est de montrer qu'un effet photovoltaïque est possible avec ces matériaux hybrides.

Les tests ont été réalisés sur 8 substrats (les cellules sont réalisées en double), correspondant à  $4 \times 2$  cellules différentes en termes de composition. Les caractéristiques de ces cellules sont présentées dans le Tableau 3-1. Seuls deux substrats comportent une couche de PEDOT : PSS (cellules 1 et 2), les trois autres types de cellules sont assez proches. Les épaisseurs données dans ce tableau ont été déterminées au profilomètre et s'entendent avec l'épaisseur de PEDOT : PSS déduite. Les différences observées au niveau des épaisseurs pour un nombre de couches déposées similaires sont dues au fait que différentes solutions de polymère de nanocristaux ont été utilisées et à l'appauvrissement des solutions au fur et à mesure des dépôts. Pour les cellules 7 et 8 deux types de nanocristaux ont été utilisés, les 20 premières couches sont composées de nanocristaux de diamètre de 4,7 nm et les 20 suivantes de diamètre 5,7 nm. L'idée sous-jacente était alors de regarder l'influence de l'utilisation de deux composants accepteurs à gap légèrement différent sur les performances de la cellule.

Les performances des cellules sont évaluées en illuminant les cellules et en enregistrant leurs caractéristiques  $I=f(V)$ . De ces courbes, tous les paramètres des cellules photovoltaïques nécessaires au calcul de leurs rendements de conversion, peuvent être extraits.

	Cellules 1 et 2	Cellules 3 et 4	Cellules 5 et 6	Cellules 7 et 8
PEDOT : PSS	40 nm	/	/	/
Diamètres Nanocristaux (nm)	5,7	5,7	5,7	4,7 + 5,7
Nombre de couches polymère	20	25	23	40
Nombre de couches nanocristaux	20	25	23	40
Absorbance à 500 nm	0,527	0,457	0,523	0,532
Epaisseurs (nm)	125	135	145	150

**Tableau 3-1** : Paramètres caractéristiques de la couche active des cellules réalisées.

Les tests sous illumination sont réalisés à l'aide d'un simulateur H.H. Stevermagel Lichttechnik GmbH. Le rayonnement standard utilisé pour la qualification des cellules est le spectre solaire AM 1,5, la puissance de l'illumination est  $P_{\text{ill}} = 100 \text{ mW/cm}^2$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-2, deux cellules sont testées par substrat, les valeurs figurant dans le tableau correspondent à la meilleure des deux. Une deuxième série de mesures a été effectuée sur ces cellules, mais cette fois-ci après un recuit de 5 min à 50°C ou 100°C. Les rendements obtenus après recuit sont également présentés dans le Tableau 3-2.

	$V_{\text{oc}}$ (V)	$J_{\text{sc}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	FF	Rendement %	Recuit	Rendement après recuit %
Cell 1	0,169	$-7,45 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,0035	50°C	0,0022
Cell 2	0,850	$-6,52 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,0140	100°C	0,0088
<b>Cell 3</b>	<b>0,817</b>	<b><math>-6,48 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b>0,28</b>	<b>0,0150</b>	50°C	0,0082
Cell 4	0,810	$-4,26 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,0097	100°C	0,0029
Cell 5	0,810	$-4,99 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,0110	50°C	0,0059
Cell 6	0,709	$-4,11 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,0077	100°C	0,0038
Cell 7	0,856	$-4,58 \cdot 10^{-5}$	0,24	0,0093	50°C	0,0038
Cell 8	0,804	$-3,83 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,0071	100°C	0,0020
<b>Réf. 37</b>	<b>1,000</b>	<b><math>2,16 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>0,2</b>	<b>0,05</b>	/	/

**Tableau 3-2** : Résultats obtenus sous éclairage AM1,5 ( $P_{\text{ill}} = 100 \text{ mW/cm}^2$ ),  $V_{\text{oc}}$ =potentiel à circuit ouvert (en anglais : « open circuit ») ;  $J_{\text{sc}}$  densité de courant en court circuit (« short circuit ») ; FF le facteur de remplissage ; le rendement de la cellule correspond au rapport de la puissance générée par la cellule sur la puissance de l'éclairage (cf. définitions chapitre I : paragraphe I-3-3). La dernière ligne de ce tableau donne, à titre de comparaison, les résultats obtenus par Choi et al.<sup>37</sup> pour un mélange de nanocristaux sphériques de CdSe (diamètre=5,5 nm) à 90% en poids par rapport au P3HT.

Ces résultats montrent qu'un effet photovoltaïque existe dans ces cellules, mais les rendements de conversion restent faibles (0,015% dans le meilleur des cas). On remarque également que pour ces cellules la présence de PEDOT : PSS ne semble pas avoir d'effet sur les performances de la cellule. Cependant pour des rendements plus élevés, l'absence

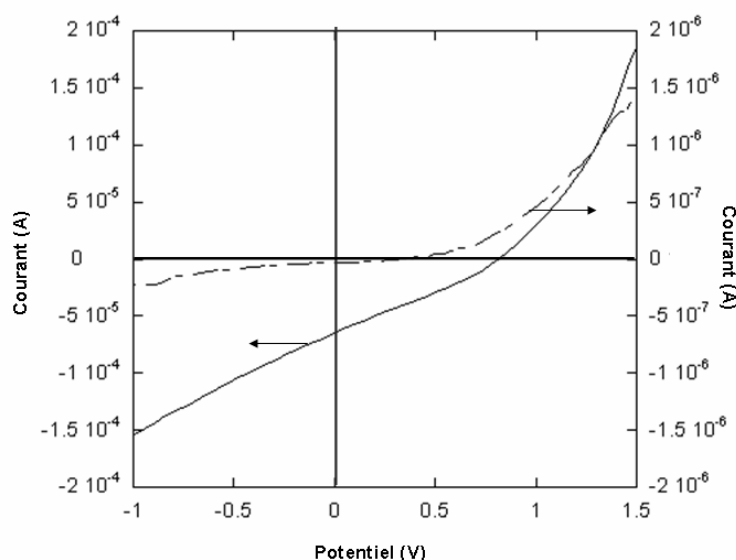


de cette couche améliorant le transport des trous à l'électrode, aura une influence plus importante<sup>37</sup>.

On peut noter également que le recuit entraîne systématiquement une diminution des performances de la cellule, puisque le rendement calculé est dans tous les cas plus faible.

On peut tenter d'expliquer ce phénomène par le fait que ce sont les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de ces matériaux dans la couche active. Les processus d'auto-assemblage sont gouvernés par des effets entropiques et enthalpiques, les rendant très dépendants de la température. Or l'apport d'énergie sous forme thermique est défavorable à l'établissement de la liaison hydrogène. Ainsi on peut supposer que si l'apport d'énergie « casse » une partie des liaisons hydrogène, le système va avoir tendance à naturellement retourner vers une morphologie moins interpéntrée accentuant la séparation de phase entre les nanoparticules et le polymère. Ce phénomène est bien sûr néfaste aux performances des cellules.

A titre d'exemple, la Figure 3-27 montre la caractéristique  $I=f(V)$  enregistrée pour la cellule 3 pour laquelle le rendement de conversion est le meilleur. Pour cette cellule, le  $V_{oc}$  est de 0,817 V, le facteur de remplissage de 0,28, ce qui est proche des valeurs trouvées dans la littérature pour des systèmes à base de mélanges de nanocristaux de CdSe sphériques et de P3HT (cf. Tableau 3-2)<sup>37</sup>. Le  $V_{oc}$  est directement corrélé à la position des niveaux HOMO du composant donneur, et LUMO du composant accepteur, mais également aux interfaces métal/ organique aux électrodes<sup>38</sup>. En revanche, la densité de courant est très faible ce qui explique la valeur du rendement de conversion de ces cellules.



**Figure 3-27 :** Caractéristique  $I=f(V)$  de la cellule 3. La caractéristique sous éclairage correspond à la courbe en trait plein, la caractéristique dans le noir à la courbe en pointillé.

Du point de vue du polymère, on a vu que le dépôt de nanocristaux entraînait un décalage de la transition  $\pi-\pi^*$  du P3(HT-co-ODAPHT) vers le bleu ce qui sous-entend que les chaînes présentent des torsions induites par la reconnaissance des nanocristaux. Cette perte de planéarité entraînant la diminution de la longueur de conjugaison moyenne a pour cause la diminution de la capacité du polymère à cristalliser (diminution du  $\pi$ -stacking). Une

longueur de conjugaison moyenne plus courte entraîne une mobilité des porteurs de charge plus faible<sup>39</sup>.

Du point de vue des nanocristaux, malgré le fait que nous sommes arrivé à contrôler la morphologie des hybrides grâce à l'utilisation de groupements de reconnaissance complémentaires, il n'en reste pas moins que les nanocristaux de CdSe sont recouverts par des ligands présentant des chaînes aliphatiques (hexyle) directement positionnées près de la surface des particules. Or ces ligands aliphatiques sont connus pour agir comme une barrière au transfert des charges et au transport des électrons. Ainsi Greenham *et al.*<sup>30</sup> ont montré que le rendement de conversion de cellules à base de MEH-PPV et de nanocristaux sphériques de CdSe pouvait être augmenté d'un facteur 40 juste en remplaçant le ligand d'origine, le TOPO par une petite molécule conjuguée, la pyridine.

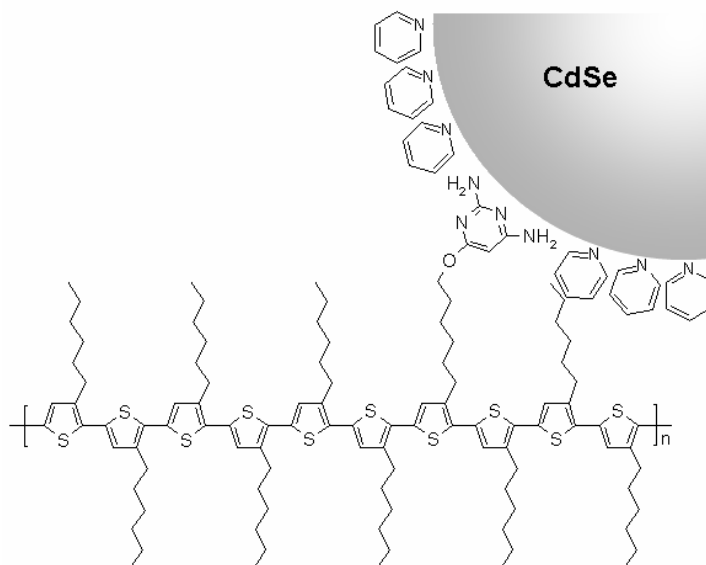
Il apparaît donc essentiel de s'affranchir des ligands aliphatiques. Au cours de cette thèse des essais de fonctionnalisation des nanocristaux de CdSe par des ligands aromatiques ont été réalisés. En particulier nous avons tenté de coupler des molécules d'aminouracil à des nanocristaux fonctionnalisés par des ligands acide 4-formyl-dithiobenzoïque<sup>40</sup>, mais les nanocristaux obtenus sont insolubles dans les solvants usuels.

Puisqu'il est difficile d'introduire la fonction thymine sans introduire également un espaceur aliphatique permettant la solubilisation des nanocristaux, nous nous sommes tourné vers une alternative plus simple consistant à complexer directement les nanocristaux par le P3(HT-co-ODAP).

### **III-4-3 Hybrides composés du P3(HT-co-ODAPHT) et des nanocristaux de CdSe recouverts par la pyridine**

Le P3(HT-co-ODAP) synthétisé dans cette étude présente des fonctions amines en bout des chaînes hexyle latéralement à la chaîne principale (deux -NH<sub>2</sub> par motif DAP). Or, comme on l'a vu dans le chapitre I (§ I-2-4) les fonctions amines sont capables de complexer la surface des nanocristaux de CdSe. Ainsi Liu *et al.*<sup>41</sup> ont montré que l'utilisation d'un P3HT fonctionnalisé en bout de chaîne par des fonctions amines permettait d'améliorer les performances de cellules à base de nanorods de CdSe. Cette amélioration a été attribuée à une meilleure miscibilité de ces composants, grâce à la coordination des nanorods par les fonctions amines du polymère.

Nous avons donc utilisé directement le P3(HT-co-ODAP) pour complexer des nanocristaux de CdSe recouverts par la pyridine (Figure 3-28). L'emploi de la pyridine est justifié, d'une part, par le fait que c'est un ligand labile facilement échangeable par d'autres fonctions comme les amines, mais également par le fait que sa structure aromatique permet un transfert de charge efficace entre le polymère et les nanocristaux.

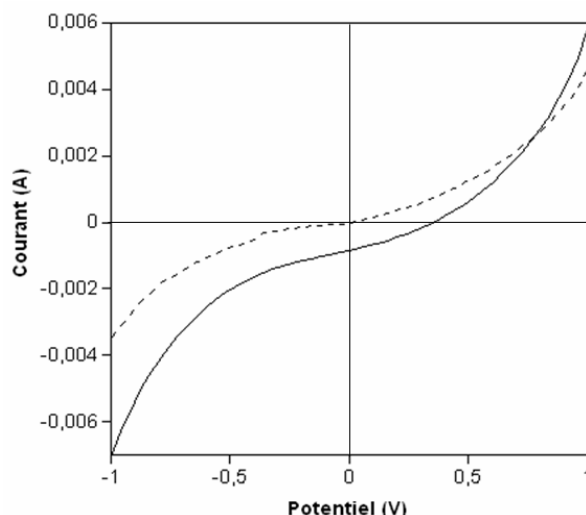


**Figure 3-28 :** Représentation schématique de la complexation des nanocristaux de CdSe recouverts par la pyridine par le P3(HT-co-ODAPHT).

La fonctionnalisation des nanocristaux de CdSe par la pyridine est couramment utilisée pour l'élaboration d'hybrides à base de polymères conjugués et de nanocristaux de CdSe<sup>30,42-44</sup>. Elle consiste à disperser les nanocristaux dans la pyridine et à les porter à reflux sous atmosphère inerte pendant un temps variable selon les protocoles utilisés. L'étape de purification consiste à précipiter les nanocristaux de CdSe dans l'hexane et centrifuger la solution pour éliminer le ligand d'origine. Les nanocristaux de CdSe fonctionnalisés par la pyridine ne sont plus solubles dans le chloroforme seul, la pyridine est généralement utilisée comme co-solvant à hauteur de 10-30% en volume.

Plutôt que de mélanger le P3(HT-co-ODAP) avec les nanocristaux et de préparer les films par dépôt à la tournette, ce qui nécessiterait des solutions concentrées et entraînerait des pertes importantes en matériaux, nous avons préparé le matériau hybride par la technique du dépôt couche par couche. Le protocole est identique à celui utilisé avec les nanocristaux fonctionnalisés par le MHT, 5 min d'immersion dans une solution de nanocristaux en solution dans un mélange pyridine :  $\text{CHCl}_3$  (1:2) est suffisant pour déposer les nanoparticules sur la couche de polymère.

De cette manière, nous avons préparé deux cellules solaires sur des substrats sans PEDOT : PSS, l'absorbance du film final est de 0,29 u.a. à  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , pour 33 bicouches. L'épaisseur du film est de 75 nm, et est mesurée après les tests sous éclairage. La caractéristique  $I=f(V)$  de cette cellule est présentée dans la Figure 3-29.



**Figure 3-29** : Caractéristique  $I=f(V)$  d'une cellule composée de 33 bicouches de P3(HT-co-ODAPHT)/CdSe-pyridine (diamètre = 5,7 nm). La caractéristique sous éclairage correspond à la courbe en trait plein, la caractéristique dans le noir à la courbe en pointillés.

Pour la cellule présentant les meilleurs rendements, on trouve un  $V_{oc} = 0,35V$ , une densité de courant  $J_{sc} = -0,84 \text{ mA/cm}^2$ , un facteur de remplissage  $FF = 0,3$  ce qui donne un rendement de conversion de l'ordre 0,1%, ce qui est un ordre de grandeur au-dessus des systèmes à base de CdSe fonctionnalisés par le MHT.

On voit donc que simplement en remplaçant le ligand MHT par la pyridine, on améliore significativement les performances de la cellule, ce qui confirme le fait qu'il faille s'affranchir des ligands aliphatiques à la surface des nanocristaux. Ces résultats restent néanmoins à optimiser, il conviendrait notamment de déterminer l'épaisseur optimale de ces films pour maximiser les performances de ces cellules.

De plus, le dépôt de la couche active par la technique du dépôt couche par couche n'était pas aisé dans le cas décrit, car des phénomènes de resolubilisation ont eu lieu lors des trempages successifs. En particulier il est probable que l'usage d'un solvant commun aux deux constituants de l'hybride (chloroforme) ainsi qu'une interaction de force modérée (comparée aux trois liaisons hydrogène mises en jeu pour l'approche par reconnaissance moléculaire) soient responsables de la resolubilisation des nanocristaux et du polymère à chaque étape du dépôt. Ceci expliquerait également les faibles épaisseurs obtenues : 75 nm pour 33 bicouches tandis qu'avec le ligand MHT à la surface des nanocristaux on a 120 à 150 nm pour 20-25 bicouches.

Cette approche de fabrication des hybrides rejoint le concept du « double-câble » puisqu'on attache directement les nanocristaux sur le polymère. On s'éloigne donc de l'approche qui consiste à faire se reconnaître les nanoparticules et le polymère par l'intermédiaire de groupements complémentaires. Une possibilité de combiner les deux approches serait d'effectuer une double fonctionnalisation des nanocristaux si l'on arrive à introduire en même temps la pyridine et une quantité minimale de MHT. On peut ainsi obtenir des nanoparticules capables de reconnaître le polymère mais également de favoriser le transfert de charge lors des processus photovoltaïques.

En conclusion, bien que l'effet photovoltaïque ait été démontré dans les hybrides obtenus par reconnaissance moléculaire entre le polymère fonctionnalisé par la diaminopyrimidine et les nanocristaux fonctionnalisés par la thymine, les performances des cellules étudiées restent faibles. Ces résultats ne sont pas surprenants car le ligand porteur de la fonction thymine est de type aliphatique et n'est pas favorable aux processus de transferts de charge entre les composants de l'hybride. Par la seule élimination de ce ligand, des cellules non optimisées ont montré un rendement 10 fois supérieur.

### III-5 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons réussi à contrôler la morphologie de matériaux hybrides à base de P3HT et de nanocristaux sphériques de CdSe par le biais de groupements de reconnaissance complémentaires. Le protocole « one-pot » ainsi que le dépôt couche par couche permettent d'éviter les phénomènes de séparation de phase et assurent un mélange homogène des nanocristaux dans la phase polymère.

Concernant la réalisation des cellules photovoltaïques, l'étude menée constitue une preuve de concept qui ouvre la voie à de nombreuses optimisations :

Afin d'améliorer la maîtrise de la composition du film obtenu par le dépôt couche par couche il serait intéressant de corrélérer par des études MEB systématiques le taux de couverture des nanocristaux à chaque dépôt en fonction de la concentration de la solution de nanocristaux. Ou encore de déterminer la quantité (en poids) déposée à chaque couche, en fonction des paramètres expérimentaux de dépôt. Ceci peut être réalisé en utilisant une microbalance à quartz. Enfin il est également nécessaire de déterminer la composition des films qui permette l'inhibition maximale de la fluorescence du polymère, c'est-à-dire un transfert optimal des charges entre les deux composants de l'hybride.

La double fonctionnalisation des nanocristaux par des ligands MHT (minoritaires) et pyridine (majoritaires) devrait faciliter le dépôt couche par couche tout en améliorant le transfert des charges par rapport aux nanocristaux uniquement fonctionnalisés par le MHT ou la pyridine.

D'autres types des nanocristaux peuvent être utilisés. Du point de vue des applications technologiques il est souhaitable de ne pas utiliser des éléments toxiques tels que le cadmium. D'autres nanocristaux semi-conducteurs actuellement étudiés au laboratoire SPrAM/LEMOH (InP, CuInS<sub>2</sub>) pourront être utilisés pour remplacer le CdSe. Le choix du matériau et de la taille des nanocristaux permet également d'optimiser l'alignement des niveaux énergétiques avec ceux du polymère, et, par ce biais, de maximiser le  $V_{OC}$ .

Dans quasiment toutes les études des matériaux hybrides à base de polymères conjugués et de nanocristaux semi-conducteurs, les rendements de conversion des cellules solaires ont pu être améliorés par un traitement de recuit à une température proche de la transition vitreuse  $T_g$  du polymère. Des études de recuit avant le dépôt de l'anode doivent être menées également sur nos systèmes.

Enfin, il est également important d'éviter toute étape de fabrication des cellules solaires sous atmosphère ambiante car les nanocristaux de CdSe peuvent subir une oxydation à l'air<sup>45</sup> et les PATs peuvent se doper réversiblement avec l'oxygène<sup>46</sup> ce qui entraîne des modifications dans leurs propriétés redox. Il est donc nécessaire de réaliser les dépôts couches par couches, par exemple, dans une boîte à gants pour qu'à aucun moment de la fabrication des cellules la couche active ne soit exposée.

### **III-6 partie expérimentale**

#### **III-6-1 Préparation des hybrides par la procédure « one-pot »**

On a à notre disposition deux solutions mères en P3(HT-co-(ODAP)HT) et CdSe-AS dans le chloroforme de concentration 0,9 g/L et 50,8 g/L respectivement. Un ballon est purgé sous vide primaire puis mis sous atmosphère inerte (argon). On introduit dans le ballon 10 ml (9 mg) de la solution de polymère, 25,6 mg (1,06 mmol) de 1-(6-mercapto-hexyl)thymine et 2 ml de chloroforme que l'on met sous agitation pendant quelques minutes à température ambiante. On ajoute ensuite 180  $\mu$ l (9 mg) de la solution de nanocristaux. Le mélange est laissé 24 heures sous agitation à température ambiante.

On prélève alors quelques gouttes de la solution que l'on dépose sur une lame de verre propre, on laisse le solvant s'évaporer et on chauffe légèrement le film et le substrat en les plaçant sur une plaque chauffante. Le film ainsi formé et séché est ensuite plongé dans un bécher rempli de chloroforme propre ce qui provoque alors la dissolution d'une partie du film et le décollement du film de son substrat entraînant l'apparition de gros agrégats en suspension dans la solution. Ces agrégats insolubles sont récupérés par centrifugation et lavages successifs au chloroforme. On les dépose ensuite sur un substrat en silicium en vue de leur analyse par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) ou sur une grille de MET (Microscopie Electronique en Transmission).

#### **III-6-2 Préparation des matériaux hybrides par la technique du dépôt couche par couche**

Avant tous les dépôts, les substrats en verre et ITO sur verre doivent être nettoyés, afin d'enlever toute trace de contamination organique. Pour cela on place les lames dans un bécher remplie avec de l'éthanol que l'on place dans un bain à ultrasons pendant 15 min. On transfère ensuite les lames dans un deuxième bécher remplie d'acétone que l'on place également aux ultrasons pendant 15 min. Les substrats sont alors séchés soit sous flux d'argon soit à l'étuve à 60 °C.

Le substrat est ensuite maintenu par une pince inversée elle-même tenue par une pince fixée à une barre sous une hotte de chimie. La solution contenant le polymère est alors introduit dans un bécher de dimension adapté le tout placé sur un boy en dessous du substrat. L'immersion de ce dernier dans la solution se fait simplement en montant le niveau du boy de manière à ce qu'il atteigne la bonne hauteur. Le chronomètre est déclenché lorsque la plaque est immergée dans la solution, il est ensuite arrêté au moment où l'on commence à descendre le boy.

### III-6-3 Préparation des cellules photovoltaïques

#### *Gravure des substrats.*

Un ruban « scotch » anti-acide est placé sur les  $\frac{3}{4}$  du substrat et les substrats sont ensuite placés dans une solution d'eau régale ( $\text{HNO}_3$  conc. :  $\text{HCl}$  conc. 1 : 3 ) pendant 5 min. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés. Ils sont ensuite placés dans un nettoyeur plasma « plasma-cleaner » UV/ozone.

#### *Dépôt des contacts Cr-Au.*

Les substrats sont introduits dans un bâti d'évaporation sous vide pour le dépôt des contacts. La couche de Cr (10 nm) a pour rôle d'assurer l'accroche de l'or (45 nm) à la surface du verre. Le chrome puis l'or sont évaporés sous vide au travers d'un masque permettant la définition de 4 plots de Cr/Au sur chaque substrats.

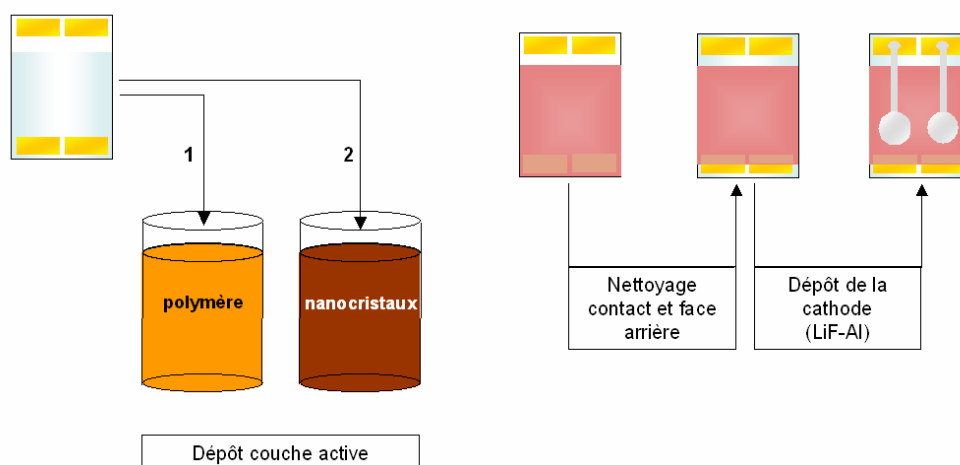
#### *Dépôt de la couche de PEDOT:PSS.*

Le PEDOT : PSS en solution dans l'eau est déposé sur les substrats par dépôt à la tournette en deux phases : 23 sec à 3000 tr/min et 25 sec à 4000 tr/min. L'épaisseur de ces dépôts est de 40 nm. Le film de PEDOT : PSS recouvre toute la surface, les contacts Cr/Au pris sur le verre sont dégagés à l'aide d'un coton-tige. On place ensuite les substrats à l'étuve pendant 30 min à 130 °C pour ôter toute trace d'eau.

#### *Dépôt de la couche active (Schéma 3-3).*

Ces dépôts sont réalisés comme décrit dans le paragraphe III-3-2. Les substrats, y compris ceux comportant une couche de PEDOT : PSS, sont d'abord immergés dans la solution de polymère, puis dans celle des nanocristaux de CdSe. A chaque étape de trempage suit une étape de rinçage avec du chloroforme propre et de séchage sous flux d'argon.

Une fois que la couche active est déposée, on nettoie la face arrière du substrat (celle qui ne présente pas d'ITO) car le dépôt se faisant de chaque côté on doit enlever cette couche qui va absorber la lumière mais qui ne participera pas à la collecte des charges. On dégage ensuite les contacts Cr/Au (ceux qui sont en contact avec l'ITO) à l'aide d'un coton-tige imbibé de chloroforme.



**Schéma 3-3** : Du dépôt de la couche active sur les substrats d'ITO gravés au dépôt de l'anode.



*Dépôt de la cathode*

Les substrats comportant la couche active sont placés dans le bâti d'évaporation lui-même placé dans une boîte à gants sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Une fine couche de LiF (1 nm) suivie d'une couche d'aluminium (100 nm) sont évaporées sous vide ( $3 \cdot 10^{-7}$  mbar) au travers d'un masque définissant ainsi la surface active des cellules (28 mm<sup>2</sup>). Les cellules sont alors conservées dans la boîte à gants en vue de leurs tests sous illumination.

**III-7 Bibliographie**

1. Vinogradov, S.N.; Linnell, R.H., In *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Company, Ed. New York, **1971**; pp 1-22.
2. Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, 41, (1), 48-76.
3. Fielding, L., Determination of association constants (K-a) from solution NMR data. *Tetrahedron* **2000**, 56, (34), 6151-6170.
4. Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L., Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, (18), 6371-6380.
5. Hunter, C. A., Quantifying intermolecular interactions: Guidelines for the molecular recognition toolbox. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, (40), 5310-5324.
6. Deans, R.; Cuello, A. O.; Galow, T. H.; Ober, M.; Rotello, V. M., Communication of electronic information over nanometer distances with supramolecular transduction. An experimental and density functional investigation. *J. Chem. Soc. Perk. T 2* **2000**, (7), 1309-1313.
7. Huang, C. Y., Determination of binding stoichiometry by the continuous variation method- the Job plot. *Method. Enzymol.* **1982**, 87, 509-525.
8. Kondo, S.; Utsumi, K.; Yano, Y. A Novel Probe for Determination of Association Constants between Barbituric Acid Derivatives and Their Receptors. In *Internet Journal of Science - Biological Chemistry*, **1997** (<http://www.netsci-journal.com/97v1/97012/index.htm>).
9. Adhikari, A. R.; Huang, M.; Bakhru, H.; Chipara, M.; Ryu, C. Y.; Ajayan, P. M., Thermal property of regioregular poly(3-hexylthiophene)/nanotube composites using modified single-walled carbon nanotubes via ion irradiation. *Nanotechnology* **2006**, 17, (24), 5947-5953.
10. Pomerantz, M.; Liu, L. X.; Zhang, X. N., Synthesis and study of poly(3-hexylthiophenes) and poly(3-dodecylthiophenes) containing halogen and sulfur substituents in the omega-position of the side chain. *Arkivoc* **2003**, 119-137.
11. Iler, R. K., Mutlilayers of colloidal particles. *Colloid. Interf. Sci.* **1966**, 21, (6), 569-594.
12. Decher, G.; Hong, J. D., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process.1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromol. Chem-M Symp.* **1991**, 46, 321-327.

13. Wang, L. Y.; Cui, S. X.; Wang, Z. Q.; Zhang, X.; Jiang, M.; Chi, L. F.; Fuchs, H., Multilayer assemblies of copolymer PSOH and PVP on the basis of hydrogen bonding. *Langmuir* **2000**, 16, (26), 10490-10494.
14. Kohli, P.; Blanchard, G. J., Design and demonstration of hybrid multilayer structures: Layer-by-layer mixed covalent and ionic interlayer linking chemistry. *Langmuir* **2000**, 16, (22), 8518-8524.
15. Ichinose, I.; Senzu, H.; Kunitake, T., A surface sol-gel process of TiO<sub>2</sub> and other metal oxide films with molecular precision. *Chem. Mater.* **1997**, 9, (6), 1296-1298.
16. Muller, W.; Ringsdorf, H.; Rump, E.; Wildburg, G.; Zhang, X.; Angermaier, L.; Knoll, W.; Liley, M.; Spinke, J., Attempts to mimic docking processes of the immune-system – recognition-induced formation of protein multilayers. *Science* **1993**, 262, (5140), 1706-1708.
17. Cheng, L.; Dong, S. J., A novel potentiodynamic method of electrochemical growth for layer-by-layer film formation based on electrostatic interaction. *Electrochem. Commun.* **1999**, 1, (5), 159-162.
18. Stockton, W. B.; Rubner, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers .4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* **1997**, 30, (9), 2717-2725.
19. Wang, L. Y.; Wang, Z. Q.; Zhang, X.; Shen, J. C.; Chi, L. F.; Fuchs, H., A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding. *Macromol. Rapid Comm.* **1997**, 18, (6), 509-514.
20. Gao, M. Y.; Lesser, C.; Kirstein, S.; Mohwald, H.; Rogach, A. L.; Weller, H., Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, (5), 2297-2302.
21. Zhang, B.; Mu, J.; Gao, X. B.; Wang, D. J.; Li, Z. H., Sensitization of CdSe nanostructured electrodes by tetrasulfonated copper phthalocyanine. *Journal J. Disper. Sci. Technol.* **2006**, 27, (1), 55-57.
22. Hao, E. C.; Lian, T. Q., Buildup of polymer/Au nanoparticle multilayer thin films based on hydrogen bonding. *Chem. Mater.* **2000**, 12, (11), 3392-3396.
23. Zhang, H. Y.; Wang, Z. Q.; Zhang, Y. Q.; Zhang, X., Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer assembly of poly(4-vinylpyridine) and poly(4-vinylphenol): Effect of solvent composition on multilayer buildup. *Langmuir* **2004**, 20, (21), 9366-9370.
24. Schmitt, J.; Grunewald, T.; Decher, G.; Pershan, P. S.; Kjaer, K.; Losche, M.,

Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films – a neutron and X-ray reflectivity study. *Macromolecules* **1993**, 26, (25), 7058-7063.

25. Lutt, M.; Fitzsimmons, M. R.; Li, D. Q., X-ray reflectivity study of self-assembled thin films of macrocycles and macromolecules. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (2), 400-405.

26. Schmitt, J.; Decher, G.; Dressick, W. J.; Brandow, S. L.; Geer, R. E.; Shashidhar, R.; Calvert, J. M., Metal nanoparticle/polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure. *Adv. Mater.* **1997**, 9, (1), 61-8.

27. Bai, S. L.; Wang, Z. Q.; Gao, J.; Zhang, X., Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer polymer films: Substrate effect on the microporous morphology variation. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, (4), 900-907.

28. Hazra, S.; Gibaud, A.; Sella, C., Influence of substrate roughness on the layering of particles in nanocermet thin films. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2001**, 34, (11), 1575-1578.

29. Wayne Rasband développeur du logiciel « Image J » au « National Institute of Mental Health » site internet de téléchargement: <http://rsb.info.nih.gov/ij/> ; **1999**.

30. Greenham, N. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, (24), 17628-17637.

31. Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaenssens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S., Convenient synthesis and polymerization of 5,6-disubstituted dithiophthalides toward soluble poly(isothianaphthene): An initial spectroscopic characterization of the resulting low-band-gap polymers. *J. Polym. Sci. A1* **2003**, 41, (7), 1034-1045.

32. Krische, B.; Zagorska, M., Overoxidation in conducting polymers. *Synthetic Met.* **1989**, 28, (1-2), C257-C262.

33. Shim, M.; Wang, C. J.; Guyot-Sionnest, P., Charge-tunable optical properties in colloidal semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (12), 2369-2373.

34. Man, K. Y. K.; Tse, C. W.; Cheng, K. W.; Djuricic, A. B.; Chan, W. K., Fabrication of photovoltaic cells using rhenium diimine complex containing polyelectrolytes by the layer-by-layer electrostatic self-assembly method. *J. Inorg. Organomet. P* **2007**, 17, (1), 223-233.

35. Mwaura, J. K.; Pinto, M. R.; Witker, D.; Ananthakrishnan, N.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R., Photovoltaic cells based on sequentially adsorbed multilayers of conjugated poly(p-phenylene ethynylene)s and a water-soluble fullerene derivative. *Langmuir* **2005**, 21, (22), 10119-10126.

36. Liang, Z. Q.; Dzienis, K. L.; Xu, J.; Wang, Q., Covalent layer-by-layer assembly of conjugated polymers and CdSe nanoparticles: Multilayer structure and photovoltaic properties. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, (4), 542-548.
37. Choi, S. H.; Song, H. J.; Park, I. K.; Yum, J. H.; Kim, S. S.; Lee, S. H.; Sung, Y. E., Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe-conjugated polymer blends for hybrid solar cells. *J. Photoch. Photobio. A* **2006**, 179, (1-2), 135-141.
38. Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 1324-1338.
39. Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D., Effect of molecular weight and annealing of poly (3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors. *Adv. Func. Mater.* **2004**, 14, (8), 757-764.
40. Querner, C.; Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A., Chelating Ligands for nanocrystals' surface functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (37), 11574-11582.
41. Liu, J. S.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Frechet, J. M. J., Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (21), 6550-6551.
42. Sun, B. Q.; Greenham, N. C., Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, (30), 3557-3560.
43. Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (11), 923-927.
44. Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* **2002**, 295, (5564), 2425-2427.
45. Katari, J. E. B.; Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P., X-Ray photoelectron-spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (15), 4109-4117.
46. Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S., Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (19), 4518-4524.

# CONCLUSIONS

Cette thèse a eu pour objectif l'élaboration d'un nouveau type de matériau hybride organique-inorganique obtenu par reconnaissance moléculaire des composants pour une potentielle application en électronique organique.

Pour cela un copolymère porteur de fonctions de reconnaissance diaminopyrimidine (DAP) a été préparé par post-fonctionnalisation d'un copolymère précurseur : le poly(3-hexylthiophène-co-3-(6-bromohexyl)thiophène). Le faible taux dans la chaîne principale des groupements DAP a permis la conservation de la solubilité de ce polymère. De plus pour ce degré de post-fonctionnalisation, les propriétés spectroscopiques et redox du copolymère restent proche de celles d'un P3HT régiorégulier de masses molaires similaires ce qui est important pour une application de type cellule photovoltaïque.

D'autre part la fonction de reconnaissance complémentaire à la DAP a été introduite à la surface de nanocristaux sphériques de CdSe. Pour cela le 1-(6-mercaptohexyl)thymine a été échangé avec les ligands d'origine des nanocristaux de CdSe modifiant par la même occasion leur solubilité.

L'incompatibilité des solvants de ces deux composants a empêché leur mise en œuvre par simple mélange en solution. De plus, les solvants des nanocristaux possèdent un caractère accepteur de liaison hydrogène pouvant perturber la reconnaissance moléculaire entre les groupements DAP et Thy.

De ce fait, un autre protocole de mise en œuvre des hybrides a été mis au point. Il s'agit d'une procédure « one-pot » qui présente l'avantage d'éviter l'emploi de solvants à caractère accepteur de liaisons hydrogène. Le matériau hybride obtenu par cette méthode est constitué de nanocristaux de CdSe répartis de manière homogène dans la matrice polymère. Néanmoins l'insolubilité du matériau obtenu rend son utilisation difficile dans le cadre d'une application de type photovoltaïque.

En alternative, la technique du dépôt couche par couche a été utilisée pour fabriquer des films d'hybrides. Cette technique très simple à mettre en œuvre a permis le contrôle précis du dépôt par la variation des paramètres expérimentaux de dépôt. De plus cette méthode est très économique du point de vue de la consommation des matériaux, car contrairement au dépôt à la tournette, on ne consomme approximativement que ce que l'on dépose. Le copolymère porteur des groupements DAP présente l'avantage d'adhérer sur des substrats oxydés en surface par le biais de liaisons hydrogène. Ainsi aucune couche d'accroche n'est nécessaire sur des substrats type ITO ou  $\text{SiO}_2$ , le polymère assurant la double fonction de couche d'accroche vis-à-vis du substrat et des nanocristaux.

L'étude de la morphologie de ces films minces obtenus couche par couche par des techniques de microscopies et de diffraction des rayons X montre que la couche de nanocristaux déposée n'est pas dense et que la structure finale des films est plus proche d'un système interpénétré que d'un système multicouche. Ce qui constitue encore un avantage pour une application en cellule photovoltaïque car la morphologie de la couche active se rapproche des systèmes à hétérojonction en volume beaucoup plus favorable à la dissociation des excitons et au transport des charges aux électrodes qu'un système où les couches sont empilées perpendiculairement aux électrodes.

Enfin les tests de ces films en cellules solaires montrent qu'un effet photovoltaïque a bien lieu avec ces systèmes, néanmoins, les rendements de ces cellules sont encore très modestes. Ces rendements sont en partie attribuables à la nature aliphatique du ligand introduit à la surface des nanocristaux, car ce dernier agit comme une barrière aux transferts des charges.

Il a été montré également que les fonctions amines du groupement DAP présent sur le copolymère sont capables de complexer la surface des nanocristaux. Le matériau hybride peut être mis en œuvre par dépôt couche par couche. Bien que le dépôt soit rendu plus difficile par des phénomènes de resolubilisation, les premiers tests en cellules solaires montrent un rendement amélioré d'un ordre de grandeur comparé aux cellules précédentes ( $\sim 0,1\%$ ).

Les résultats de cette thèse ont permis de valider le concept de l'élaboration de matériaux hybrides à base de nanocristaux de CdSe et de poly(3-hexylthiophène) par leur auto-assemblage, néanmoins de nombreuses pistes restent à explorer afin d'optimiser les performances de ces cellules.

En premier lieu, il est important de déterminer l'épaisseur et la composition optimales de la couche active et la composition de l'hybride la plus favorable. D'autre part, une double fonctionnalisation des nanocristaux peut être envisagée avec la pyridine en ligand majoritaire afin de favoriser le transfert de charge et le 1-(6-mercaptohexyl)thymine en ligand minoritaire dont le seul rôle serait d'assurer la mise en œuvre par dépôt couche par couche.

Il serait également intéressant d'optimiser la morphologie de la couche active par des traitements thermiques avant le dépôt de la cathode lors de la réalisation des cellules.

Il est dans tous les cas nécessaire de réaliser toutes les étapes de fabrication des cellules sous atmosphère inerte afin d'éviter tous phénomènes d'oxydation de la couche active.

Les recherches menées sur les hybrides pour le photovoltaïque montrent que les rendements peuvent être significativement améliorés par l'utilisation de nanocristaux de CdSe de formes branchées qui favorisent la percolation de la phase « accepteur d'électrons » ainsi que le transport des électrons par des processus qui n'impliquent pas de sauts de proches en proches.

Enfin, à l'heure où la recherche sur les énergies renouvelables et non polluantes bat son plein, les cellules photovoltaïques utilisant des métaux toxiques comme le cadmium ou le plomb ne sont pas viables pour de futures utilisations de masse. Une alternative possible pour le photovoltaïque hybride peut consister en l'utilisation de nouveaux matériaux inorganiques moins toxiques de type InP, CuInS<sub>2</sub> ou encore CuInSe<sub>2</sub>.





Cette thèse a eu pour objectif l'élaboration de matériaux hybrides auto-assemblés à base de poly(3-hexylthiophène) et de nanocristaux de CdSe en vue d'applications en cellules photovoltaïques. Pour cela, des groupements de reconnaissance moléculaire complémentaires ont été introduits latéralement à la chaîne principale du polymère et à la surface de nanocristaux. Ainsi des groupements diaminopyrimidine ont été introduits par post-fonctionnalisation d'un copolymère de poly(3-hexylthiophène-co-3-bromohexylthiophène) et des groupements thymine ont été introduits à la surface des nanocristaux par réaction d'échange de ligand avec le 1-(6-mercapto-hexyl)thymine.

Les solubilités respectives du polymère et des nanocristaux rendent leur mise en œuvre par mélange de solutions difficile. Un protocole « one pot » a été développé, mais cette voie reste peu satisfaisante du point de vue du contrôle de la composition de l'hybride et de la mise en œuvre pour des dispositifs photovoltaïques.

Finalement, la technique du dépôt couche par couche permet de s'affranchir des problèmes de solubilités tout en contrôlant précisément le processus de dépôt. Quelques paramètres expérimentaux du dépôt couche par couche ont été explorés pour identifier leurs influences sur les dépôts. Les films obtenus ont ensuite été caractérisés par des techniques de microscopie et diffraction des rayons X, révélant une structure interpénétrée plutôt que multicouche. Le comportement électrochimique de ces films a également été étudié par cyclovoltammétrie et spectroélectrochimie UV-vis-PIR. Des cellules solaires ont été réalisées avec ces hybrides et elles ont été testées sous éclairage. Les caractéristiques  $I=f(V)$  obtenues révèlent qu'un effet photovoltaïque a bien lieu dans ces matériaux.

**Mots clés :** nanocristaux de semi-conducteurs, polymères conjugués, reconnaissance moléculaire, liaisons hydrogène, dépôt couche par couche, matériaux hybrides, cellules photovoltaïques.

---

This work is devoted to the elaboration of self-assembled hybrid materials based on poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals for photovoltaic applications.

For that, complementary molecular recognition units were introduced as side chain groups on the polymer and at the nanocrystals' surface. Diaminopyrimidine groups were introduced by post-functionalization of a precursor copolymer, namely poly(3-hexylthiophène-co-3-bromohexylthio-phène) whereas thymine groups were introduced at the nanocrystals' surface by a ligand exchange reaction with 1-(6-mercaptohexyl)thymine.

However, due to their different solubility, the mixing of the two components by solution processes is difficult. A "one-pot" procedure was developed, but this method led to insoluble aggregates without control of the hybrid composition.

To overcome the solubility problem, the layer-by-layer method was used to prepare the films. This method allows a precise control of the deposition process. Experimental parameters were tested in order to evaluate their impact on the resulting film. The films morphology was investigated by microscopy and X-Ray diffraction techniques. These analyses reveal an interpenetrated structure of nanocrystals within the polymer matrix rather than a multilayered structure. Electrochemical and spectroelectrochemical studies were performed on the hybrid material deposited by the LBL process. Finally the materials were tested in a solar cell configuration and the  $I=f(V)$  curves reveals a clear photovoltaic behaviour.

**Keywords:** semiconductors nanocrystals, conjugated polymers, molecular recognition, hydrogen bonding, layer-by-layer, hybrid materials, photovoltaic cells.